

**Zur Strukturchemie der Alkalithioantimonite
und Alkalitetrathioantimonate**

Hans Anton Graf

1975



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Zur Strukturchemie der Alkalithioantimonite
und Alkalitetrathioantimonate

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Hans Anton Graf
aus
München

München

1974



1. Berichterstatter: Prof. Dr. Herbert Schäfer

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Armin Weiß

Tag der mündlichen Prüfung: 26.FEB.1975

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1970 bis November 1974 am Institut für anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Herbert Schäfer danke ich herzlich für seine theoretische Unterweisung und praktische Anleitung bei der Bearbeitung strukturchemischer Fragestellungen.

Herr Prof. Schäfer weckte und förderte mein Interesse an röntgenographischen Methoden und elektronischer Datenverarbeitung.

Herrn Prof. Dr. Armin Weiß bin ich dankbar für die Überlassung eines Arbeitsplatzes und die Bereitstellung von Geräten und Sachmitteln.

Dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften danke ich für die Erlaubnis, die EDV-Anlage TR 440 benutzen zu dürfen.

Dem Freistaat Bayern danke ich für die Gewährung eines Promotions-Stipendiums.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einführung	1
B. Zusammenfassung	3
B. 1 Thioantimonite.	3
a) $K_2Sb_4S_7$	3
b) $KSbS_2$	4
c) $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$	5
d) Fazit der Diskussion.	7
B. 2 Wasserfreie Alkalithioantimonate und -thioarsenate	9
a) $(NH_4)_3SbS_4$, K_3SbS_4 und Na_3SbS_4	9
b) $(NH_4)_3AsS_4$ und K_3AsS_4	11
c) Fazit der Diskussion.	12
C. Die Kaliumthioantimonite $K_2Sb_4S_7$, $KSbS_2$ und $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$	13
C. 1 Literaturübersicht	13
C. 1.1 Verbindungen, die aus wäßrigem Milieu dargestellt wurden	13
a) Lithiumthioantimonite	13
b) Natriumthioantimonite.	13
c) Kaliumthioantimonite	14
d) Rubidium- und Cäsiumthioantimonite	15
e) Ammoniumthioantimonite.	15
C. 1.2 Die quasibinären Zustandsdiagramme der Systeme Alkalisulfid/ Sb_2S_3	16
C. 2 Darstellung und chemische Charakterisierung der Thioantimonite $K_2Sb_4S_7$, $KSbS_2$ und $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$	17
C. 2.1 Allgemeine Darstellungsmethode.	17
C. 2.2 Darstellung, Analyse, Dichtebestimmung und Eigenschaften von $K_2Sb_4S_7$, $KSbS_2$ und $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$	19
a) $K_2Sb_4S_7$	19
b) $KSbS_2$	20
c) $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$	21

C. 3	Die Kristallstrukturen von $K_2Sb_4S_7$, $KSbS_2$ und $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$	23
C. 3.1	Die Struktur des $K_2Sb_4S_7$	23
a)	Aufnahmemethoden und Bestimmung der Gitterkonstanten und der Raumgruppe	23
b)	Herleitung der Atomparameter	25
c)	Verfeinerung der Atomparameter	49
d)	Beschreibung und Diskussion der Struktur des $K_2Sb_4S_7$	50
C. 3.2	Die Struktur des $KSbS_2$	57
a)	Aufnahmemethoden und Bestimmung der Gitterkonstanten und der Raumgruppe	57
b)	Herleitung der Atomparameter	59
c)	Verfeinerung der Atomparameter	76
d)	Beschreibung und Diskussion der Struktur des $KSbS_2$	78
C. 3.3	Die Struktur des $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$	86
a)	Aufnahmemethoden und Bestimmung der Gitterkonstanten und der Raumgruppe	86
b)	Herleitung der Atomparameter	87
c)	Verfeinerung der Atomparameter	100
d)	Beschreibung und Diskussion der Struktur des $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$	101
C. 4	Diskussion	117
D.	Die wasserfreien Alkalitetrathioarsenate und -antimonate	122
D. 1	Literaturübersicht	122
D. 2	Darstellung und Charakterisierung wasserfreier Alkalisalze mit Tetra- thioanionen des Arsens und Antimons.	123
D. 2.1	Allgemeine Darstellungsmethode.	123
D. 2.2	Darstellung, chemische und kristallographische Charakterisierung des (NH_4) ₃ SbS ₄ , K_3SbS_4 und Na_3SbS_4	124
a)	(NH_4) ₃ SbS ₄	124
b)	K_3SbS_4	125
c)	Na_3SbS_4	126
D. 2.3	Darstellung und kristallographische Charakterisierung des (NH_4) ₃ AsS ₄ und K_3AsS_4	128
a)	(NH_4) ₃ AsS ₄	128
b)	K_3AsS_4	128

D. 3	Die Kristallstrukturen von $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$, K_3SbS_4 und Na_3SbS_4	130
D. 3.1	Ableitung der Strukturen	130
	a) $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$	130
	b) K_3SbS_4	131
	c) Na_3SbS_4	133
D. 3.2	Beschreibung und Diskussion der Strukturen von $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$, K_3SbS_4 und Na_3SbS_4	134
D. 4	Die Struktur des $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$	139
D. 4.1	Verfeinerung der $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ -Struktur	139
	a) Aufnahmemethode	139
	b) Verfeinerung der Atomparameter	140
D. 4.2	Beschreibung und Diskussion der $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ -Struktur	142
D. 5	Vergleichende Betrachtung des $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ -Typs und des $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ -Typs	150
E.	Anhang	158
E. 1	Röntgenographische und rechnerische Methoden bei der Bestimmung der Kristallstrukturen	158
E. 1.1	Bestimmung der Symmetrien und der Achsen der Elementarzelle	158
E. 1.2	Bestimmung der Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle	159
E. 1.3	Bestimmung der relativen Intensitäten	160
E. 1.4	Intensitätskorrekturen	161
	a) Absorptionskorrektur	161
	b) Polarisations- und Lorentzkorrektur	161
E. 1.5	Strukturbestimmung	162
E. 1.6	Verfeinerung der Strukturparameter	164
E. 2	Die Pattersondarstellung des Kristallraums	165
E. 2.1	Die Symmetrie des Pattersonraums der Raumgruppe $\text{C}2/\text{c}$	166
E. 2.2	Beziehungen zwischen den Atomkoordinaten der Raumgruppe $\text{C}2/\text{c}$ und den Koordinaten der Patterson-u,w-Projektion.	177
E. 2.3	Die Symmetrie des Pattersonraums der Raumgruppe $\text{P}6_3$	182

E. 3	Tabellen zur Indizierung der Pulveraufnahmen und Tabellen mit beobachteten und berechneten Strukturfaktoren.	191
	Indizierung der Pulveraufnahme von $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$	191
	Indizierung der Pulveraufnahme von K_3SbS_4	192
	Indizierung der Pulveraufnahme von Na_3SbS_4	193
	Strukturfaktoren von $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$	194
	Strukturfaktoren von K_3SbS_4	197
	Pulverintensitäten von Na_3SbS_4	199
	Strukturfaktoren von $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$	200
	Strukturfaktoren von KSbS_2	207
	Strukturfaktoren von $\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3$	217
	Strukturfaktoren von $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$	233
	Literaturverzeichnis.	247

A. Einführung

In Lehrbüchern der anorganischen Chemie gelten gewöhnlich die drei mittleren Elemente der V. Hauptgruppe, Phosphor, Arsen und Antimon als besonders dankbare Objekte für vergleichende Strukturbetrachtungen. Strukturbestimmende Faktoren, wie Radienverhältnisse, Hybridisierung und gerichtete Bindungen, Übergang von molekularen Baueinheiten zu Raumnetzstrukturen, lassen sich an Hand der verschiedenen Elementmodifikationen und an Hand der Oxide anschaulich demonstrieren. Die Voraussetzungen zum Erkennen solcher Zusammenhänge wurden von der Kristallstrukturforschung schon frühzeitig durch zahlreiche Einzelarbeiten geschaffen. Neben den Elementen und ihren Oxiden wurden dabei vor allem die Oxosäuren bzw. deren Salze untersucht, so daß heute die Strukturchemie dieser Stoffklasse gut begründet ist.

Gänzlich anders ist die Situation bei den analogen Thioverbindungen. Das Interesse der kristallchemischen Forschung an den Strukturen der Phosphor-, Arsen- und Antimonsulfide war zwar ebenfalls schon früh vorhanden. Über die sich davon ableitenden Thiosäuren bzw. deren Salze ist dagegen bis heute nur wenig bekannt. Das ist umso erstaunlicher, als die Reaktion, die zur Bildung dieser Thioverbindungen führt, seit jeher eine wichtige Rolle in der analytischen Chemie spielt. Die Sulfide des Arsens und Antimons werden im klassischen Trennungsgang durch Behandeln mit alkalischen Sulfidlösungen in Thiosalze überführt. Das gleiche Reaktionschema gilt prinzipiell auch bei den Phosphorsulfiden. Unsere Kenntnis vom Mechanismus dieser Reaktion muß aber oberflächlich bleiben, solange nicht die Bauprinzipien der Festkörper geklärt sind, die mit diesen Sulfidlösungen im Gleichgewicht stehen. Solche systematische strukturchemische Untersuchungen fehlten bis vor kurzem völlig. Der Grund dafür dürfte nicht zuletzt bei präparativen Schwierigkeiten zu suchen sein. Definierte, gut kristallisierte Verbindungen, wie sie zum Sammeln dreidimensionaler Strukturdaten unerlässlich sind, lassen sich mit wenigen Ausnahmen nur schwer aus diesen Sulfidlösungen isolieren.

Erst in den letzten zehn Jahren wurde begonnen, eine homologe Verbindungsreihe von wasserfreien Tetrathiosphaten und -arsenaten zu untersuchen. So elementare Anionen, wie das PS_4^{2-} und das AsS_4^{3-} -Ion wurden dabei erstmals strukturell charakterisiert (43, 50, 52).

Diese systematische Strukturchemie mit der Untersuchung der Thioverbindungen des Antimons fortzusetzen, war Ziel der vorliegenden Arbeit. Sie wurde begonnen unter dem allgemeinen Gesichtspunkt, die Bauprinzipien jener Thioantimonate und Thioantimonite zu klären, die mit alkalischen Sulfidlösungen im Gleichgewicht stehen.

B. Zusammenfassung

B.1 Thioantimonite

Ausgehend von der skizzierten Problemstellung gelang es, für die Kaliumthioantimonite $K_2Sb_4S_7$, $KSbS_2$ und $K_3SbS_3 \cdot 3 Sb_2O_3$ reproduzierbare Darstellungsmethoden zu finden, sie chemisch und kristallographisch zu charakterisieren und strukturell aufzuklären.

a) $K_2Sb_4S_7$

$K_2Sb_4S_7$ bildet tiefrote verzerrte Quader, die unter milden hydrothermalen Bedingungen ($120^\circ C$ in Glasbomben) aus hochkonzentrierten alkalischen Lösungen von K_2S und Sb_2S_3 dargestellt werden können. Die Verbindung kristallisiert monoklin. Die kristallographischen Daten sind in der Tab. 1 zusammengefaßt. Danach bilden die Schwefelatome um die Antimonatome zwei verschiedene Koordinationspolyeder aus. Die $Sb(I)$ -Atome sind von drei Schwefelatomen im Abstand von $2.44 \text{ \AA}$, $2.45 \text{ \AA}$ und $2.53 \text{ \AA}$ umgeben. Das Antimon nimmt dabei die Spitze einer leicht verzerrten trigonalen Pyramide ein.

Tabelle 1 Die kristallographischen Daten und verfeinerten Strukturparameter des $K_2Sb_4S_7$

Monoklin		$a = 10,13 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$\beta = 95,1 \pm 0,15^\circ$		
		$b = 7,95 \pm 0,02 \text{ \AA}$			
		$c = 17,63 \pm 0,03 \text{ \AA}$			
		$V_{EZ} = 1414,1 \text{ \AA}^3$	$z = 4$		
		$d_{r0} = 3,71 \text{ g/cm}^3$	$d_{exp} = 3,60 \text{ g/cm}^3$		
Raumgruppe $C2/c - C_{2h}^1$					
Atomlagen	8 Sb(I)	in 8(f)	0,0072	0,1241	0,1193
	8 Sb(II)	in 8(f)	0,1714	0,5249	0,4678
	8 S(I)	in 8(f)	0,0236	0,7031	0,0393
	8 S(II)	in 8(f)	0,3857	0,8732	0,1555
	8 S(III)	in 8(f)	0,2273	0,2520	0,1289
	4 S(IV)	in 4(c)	0,0000	0,9932	0,2500
	8 K	in 8(f)	0,1589	0,6157	0,2048

Zuverlässigkeitsindex über 775 Reflexe: 0,121

Die $Sb(II)$ -Atome haben vier nächste Schwefelnachbarn im Abstand von $2.74 \text{ \AA}$, $2.73 \text{ \AA}$, $2.51 \text{ \AA}$ und $2.43 \text{ \AA}$. Die Anordnung der vier Schwefelatome entspricht einer ψ -trigonal-

bipyramidalen Koordination des Antimons. Die beiden langen Sb-S-Abstände stellen dabei die axialen Bindungen dar, die kurzen Abstände die äquatorialen Bindungen.

Diese beiden Koordinationspolyeder sind über gemeinsame Ecken so miteinander verknüpft, daß spiralig angeordnete Sb-S-Kettenelemente entstehen, die kanalartige Hohlräume umschließen. Die Kettenelemente sind untereinander sowohl über gemeinsame Ecken der Sb(II)S_3 -Baueinheiten, als auch über gemeinsame Kanten der Sb(II)S_4 -Einheiten zu einem räumlichen Verband vernetzt. Die beschriebenen Kanäle verlaufen parallel zur b-Achse des Kristalls. In diesen Kanälen sind die Kaliumionen lokalisiert. Sie haben acht nächste Schwefelnachbarn.

b) KSbS_2

KSbS_2 läßt sich als ziegelroter Bodenkörper unter milden hydrothermalen Bedingungen (140°C in Glasbomben) aus einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Sb_2S_3 und KHS darstellen. Die Verbindung kristallisiert monoklin. Ihre kristallographischen Daten sind in der Tab. 2 zusammengestellt.

In der Struktur des KSbS_2 sind die Antimonatome von vier Schwefelatomen im Abstand von $2.41 \text{ \AA}$ (2mal) und $2.76 \text{ \AA}$ (2mal) umgeben. Diese nehmen die Ecken einer verzerrten trigonalen Bipyramide ein, in der allerdings eine Koordinationsstelle in der Äquatorialebene unbesetzt bleibt (ψ -trigonale Bipyramide). Die kürzeren Sb-S-Abstände liegen in der Äquatorialebene, die S-Atome mit dem weiteren Abstand zum Antimonatom sitzen in den axialen Positionen. Diese ψ -trigonale Bipyramiden sind über gemeinsame Kanten zu eindimensional unendlichen Kettenanionen der Bruttozusammensetzung $(\text{SbS}_2)^-$ verknüpft. Im Kristall verlaufen diese Ketten zueinander parallel in Richtung der kristallographischen c-Achse. Die Kaliumionen, die zwischen diesen Ketten angeordnet sind, haben jeweils sechs nächste Schwefelnachbarn, von denen je zwei zur selben Kette gehören. Die sechs Atome bilden ein verzerrtes oktaedrisches Koordinationspolyeder um das Kaliumion aus.

Tabelle 2 Kristallographische Daten und verfeinerte Strukturparameter des KSbS_2

Monoklin: $a = 8.75 \pm 0.01 \text{ \AA}$;

$b = 8.98 \pm 0.01 \text{ \AA}$; $\beta = 121.6 \pm 0.1^\circ$;

$c = 6.84 \pm 0.01 \text{ \AA}$;

$V_{\text{EZ}} = 457.8 \text{ \AA}^3$; $z = 4$;

$d_{\text{rö}} = 3.26 \text{ g/cm}^3$; $d_{\text{exp}} = 3.19 \text{ g/cm}^3$;

Raumgruppe: $C2/c - C_{2h}^6$

Lageparameter:

	x	y	z
4 Sb in 4(e)	0.0000(0)	0.5926(1)	0.2500(0)
4 K in 4(e)	0.0000(0)	0.1397(2)	0.2500(0)
8 S in 8(f)	0.2026(2)	0.4243(2)	0.2221(3)

Temperaturfaktoren:

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb	0.0225(3)	0.0197(3)	0.0268(3)	0.0000(0)	0.0158(2)	0.0000(0)
K	0.0165(5)	0.0243(8)	0.0254(8)	0.0000(0)	0.0094(6)	0.0000(0)
S	0.0141(5)	0.0260(6)	0.0186(6)	0.0017(4)	0.0086(4)	0.0012(4)

Zuverlässigkeitsindex über 1727 Reflexe: 0.121

c) $\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3$

$\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3$ wurde aus stark alkalischer, wäßriger Lösung von K_2S und Sb_2S_3 dargestellt. Die Verbindung bildet orangerote, dünne, hexagonale Säulen aus. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3 Kristallographische Daten und verfeinerte Strukturparameter
des $\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3$

Hexagonal:	$a = 14.256 \pm 0.005 \text{ \AA}$					
	$c = 5.621 \pm 0.002 \text{ \AA}$					
	$c/a = 0.394$					
	$V_{\text{EZ}} = 989.3 \text{ \AA}^3$			$z = 2$		
	$d_{\text{rö}} = 4.24 \text{ g/cm}^3$			$d_{\text{exp}} = 4.16 \text{ g/cm}^3$		
Raumgruppe:	$\text{P6}_3 - \text{C}_6^6$					
Lageparameter:						
	x	y	z			
2 Sb(I) in 2(b)	0.3333	0.6667	0.7500			
6 Sb(II) in 6(c)	0.3888(1)	0.4035(1)	0.1319(8)			
6 Sb(III) in 6(c)	0.1679(1)	0.4505(1)	0.1327(9)			
6 K in 6(c)	0.1817(3)	0.2794(3)	0.6341(21)			
6 S in 6(c)	0.3648(5)	0.5322(5)	0.5864(54)			
6 O(I) in 6(c)	0.2287(9)	0.3546(9)	0.1268(47)			
6 O(II) in 6(c)	0.0630(15)	0.3571(15)	0.8908(30)			
6 O(III) in 6(c)	0.0670(17)	0.3616(16)	0.3950(33)			
Temperaturfaktoren (zur Definition des Temperaturfaktors siehe Anhang S. 164):						
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb(I)	0.0180(5)	0.0180(5)	0.0274(12)	0.0	0.0	0.0090(3)
Sb(II)	0.0114(3)	0.0091(3)	0.0118(4)	0.0012(4)	0.0007(9)	0.0053(3)
Sb(III)	0.0121(4)	0.0114(4)	0.0190(5)	0.0005(9)	0.0013(10)	0.0063(3)
K	0.0182(14)	0.0247(16)	0.0189(16)	-0.0016(38)	0.0035(35)	0.0136(13)
S	0.0292(25)	0.0152(19)	0.1438(169)	0.0031(59)	0.0231(71)	0.0129(19)
O(I)	0.0133(18)					
O(II)	0.0105(29)					
O(III)	0.0158(36)					
Zuverlässigkeitsindex über 1869 Reflexe:	0.089					

In der Struktur des $K_3SbS_3 \cdot 3 Sb_2O_3$ liegen eindimensional unendliche Röhren der Bruttozusammensetzung Sb_2O_3 vor, die parallel der kristallographischen c-Achse verlaufen. Sie werden aus Sb-O-Verbindungen gebildet, die als Strukturelemente SbO_3 -Pyramiden enthalten. Die Antimonatome haben jeweils drei nächste Sauerstoffnachbarn, die die Basis der geringfügig verzerrten trigonalen Pyramiden bilden, deren Spitzen durch die Antimonatome besetzt sind. Diese Pyramiden sind über jeweils ein gemeinsames Sauerstoffatom zu einem Sb-O-Sechsecknetz verbunden, das zu einem Zylinder geschlossen ist.

Die Innenwand des Zylinders besteht aus einem Netz von Sauerstoffatomen (Innendurchmesser des Sauerstoffzylinders: $8.9 \text{ \AA}$) mit angenähert hexagonalen und trigonalen Maschen. Alle Antimonatome des Sb-O-Verbandes sind an der Außenwand des Zylinders angeordnet. Im Innern der Röhre jeweils in Höhe eines Sechseckszentrums sitzen die Kaliumionen. Sie haben sechs Sauerstoffnachbarn, die alle auf der einen Seite des Ions lokalisiert sind. Eine siebte Koordinationsstelle des Kaliumions wird von einem außerhalb der Röhre liegenden Schwefelatom eines SbS_3^- -Ions im Abstand von $3.24 \text{ \AA}$ eingenommen.

Die Antimonatome der zweizähligen Lage bilden mit jeweils drei Schwefelatomen isolierte trigonal-pyramidale SbS_4^- -Baueinheiten mit einem Sb-S-Abstand von $2.36 \text{ \AA}$. Der S-Sb-S-Bindungswinkel liegt nahe am idealen Tetraederwinkel. Diese SbS_3^- -Ionen sitzen zwischen jeweils drei der oben beschriebenen Sb_2O_3 -Röhren. Dabei ist jedes Schwefelatom dieses SbS_3^- -Ions an ein Kaliumion einer jeweils anderen Röhre koordiniert. Über diese Zuordnung sind die Röhren untereinander verknüpft.

d) Fazit der Diskussion

Die in den untersuchten Thioantimoniten gefundenen Sb-S-Koordinationspolyeder sind in Übereinstimmung mit den Gillespie-Nyholm-Regeln. Dreiwertiges Antimon kann seine Valenzelektronenschale von fünf Elektronen durch drei Einfachbindungen zum Oktett auffüllen, wobei durch die tetraedrische Anordnung von vier Elektronenpaaren am Sb-Atom (drei bindend, eines nicht bindend) eine trigonal-pyramidale Atomanordnung entsteht (ψ -Tetraeder). Wird ein weiteres Schwefelatom mit einem freien Elektronenpaar an die Antimonatome koordiniert, so wird eine ψ -trigonale Bipyramide als günstigste Anordnung der fünf Elektronenpaare der Valenzschale angestrebt. Bei zwei zusätzlich koordinierten Schwefelatomen mit freiem Elektronenpaar wird eine ψ -okta-

edrische Koordination ausgebildet, wie sie im Sb_2S_3 selbst verwirklicht ist (Tab. 4).

Tabelle 4 Vergleich der Sb-S-Koordinationspolyeder in den Thioantimoniten und im Sb_2S_3

	KSbS_2	$\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$	$\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 3 \text{Sb}_2\text{O}_3$	Sb_2S_3
SbS_3 - ψ -Tetraeder	---			
Atomabstände innerhalb dieser Baueinheit ($\text{\AA}$)		2.44 2.45 2.53	2.36 (3x)	2.57 (2x) 2.58
SbS_4 - ψ -trigonale Bipyramide			---	---
Atomabstände innerhalb dieser Baueinheit ($\text{\AA}$)	2.76 (2x) (axial) 2.41 (2x) (äquatorial)	2.74 2.73 (axial) 2.51 2.43 (äquatorial)		
SbS_5 - ψ -Oktaeder	---	---	---	
Atomabstände innerhalb dieser Baueinheit ($\text{\AA}$)				2.82 (2x) 2.68 (2x) 2.49

B.2 Wasserfreie Alkalithioantimonate und -thioarsenate

In Fortführung der Untersuchungen an wasserfreien Alkalitetrathiophosphaten und -arsenaten wurde im System $\text{Sb}_2\text{S}_5/\text{Alkali}^+, \text{SH}^-, \text{S}^{2-}$ nach analogen Verbindungen geforscht, um dann an Hand der homologen Verbindungsklasse Tetrathiophosphat-Tetra-thioarsenat-Tetrathioantimonat strukturelle Beziehungen prüfen zu können.

a) $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$, K_3SbS_4 und Na_3SbS_4

Die in der Literatur bisher nicht beschriebenen kristallwasserfreien Verbindungen $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$, K_3SbS_4 und Na_3SbS_4 lassen sich durch Umsetzen von Sb_2S_5 mit hochkonzentrierten Ammonium- bzw. Alkalisulfidlösungen darstellen. Sie kristallisieren in Form wasserklarer Rhombendodekaeder in einem Strukturtyp, der auch für die Verbindungen Ti_3BX_4 ($\text{B} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) gefunden worden ist. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 5 aufgeführt.

Tabelle 5 Kristallographische Daten des $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$, K_3SbS_4 und Na_3SbS_4

a) Allgemeine Daten

Kristallsystem: kubisch;

Zahl der Formeleinheiten: $z = 2$;

Raumgruppe: $\text{I}43\text{m} - \text{T}_\text{d}^3$;

Interferenzbedingungen:

Reflexe vorhanden nur für

$$hkl \cdot h+k+l = 2n;$$

Besetzte Lagen:

8(c) mit $\text{X}, \text{X}, \text{X}$; $\text{X}, -\text{X}, -\text{X}$; $-\text{X}, \text{X}, -\text{X}$; $-\text{X}, -\text{X}, \text{X}$;

6(b) mit $0, 1/2, 1/2$; $1/2, 0, 1/2$; $1/2, 1/2, 0$;

2(a) mit $0, 0, 0$;

} $+(0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2)$

Tab. 5b) spezielle Daten

	$(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$	K_3SbS_4	Na_3SbS_4
Atom- lagen	2 Sb in 2(a) 6 NH_4^+ in 6(b) 8 S in 8(c) mit $x=0.171$	2 Sb in 2(a) 6 K in 6(b) 8 S in 8(c) mit $x=0.178$	2 Sb in 2(a) 6 Na in 6(h) 8 S in 8(c) mit $x=0.187$
Gitter- parameter	$a = 7.94 \text{ \AA}$	$a = 7.67 \text{ \AA}$	$a = 7.17 \text{ \AA}$
V_{EZ}	$500.6 \text{ \AA}^3$	$451.2 \text{ \AA}^3$	$368.6 \text{ \AA}^3$
$d_{\text{rö}}$	2.02 g/cm^3	2.70 g/cm^3	2.87 g/cm^3
d_{exp}	2.05 g/cm^3	nicht best.	nicht best.
Zuverlässig- keitsindex	0.11 über 71 Reflexe	0.20 über 30 Reflexe	0.19 über 12 Reflexe

Tab. 5c) Wichtige interatomare Abstände

	$(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$	K_3SbS_4	Na_3SbS_4
Sb-S-Abstand (4mal)	$2.35 \text{ \AA}$	$2.37 \text{ \AA}$	$2.32 \text{ \AA}$
Abstände im Kation- Schwefel-Koordina- tionspolyeder			
a) kurzer Abstand (4mal)	$3.24 \text{ \AA}$	$3.13 \text{ \AA}$	$2.94 \text{ \AA}$
b) langer Abstand (4mal)	$3.94 \text{ \AA}$	$3.75 \text{ \AA}$	$3.44 \text{ \AA}$
S-S-Abstand inner- halb eines Tetraeders	$3.84 \text{ \AA}$	$3.86 \text{ \AA}$	$3.79 \text{ \AA}$
kürzester S-S-Abstand zwischen benachbarten Tetraedern	$4.35 \text{ \AA}$	$4.14 \text{ \AA}$	$3.81 \text{ \AA}$

b) $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ und K_3AsS_4

Die bereits früher bestimmte Struktur des $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ wurde mit modernen Aufnahme- und Rechenmethoden überarbeitet, um bei Strukturvergleichen auf verlässliche Bindungsabstände zurückgreifen zu können. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Tab. 6 aufgeführt.

Tabelle 6 Kristallographische Daten und verfeinerte Strukturparameter des $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$

Orthorhombisch: $a = 9,343 \pm 0,005 \text{ \AA}$;
 $b = 10,976 \pm 0,005 \text{ \AA}$;
 $c = 9,524 \pm 0,005 \text{ \AA}$;

$V_{EZ} = 976,7 \text{ \AA}^3$; $z = 4$;

$d_{r\ddot{o}} = 1,75 \text{ g/cm}^3$;

Raumgruppe: Pnma - D_{2h}^{16} ;

Lageparameter:

	x	y	z
4 N(1) in 4(c)	0,3572(5)	0,2500(0)	0,5911(5)
8 N(2) in 8(d)	0,5600(3)	0,0401(3)	0,2039(4)
4 As in 4(c)	0,2762(1)	0,2500(0)	0,0222(1)
4 S(1) in 4(c)	0,3106(1)	0,2500(0)	0,2464(1)
4 S in 4(c)	0,4836(1)	0,2500(0)	0,9155(1)
8 S(3) in 8(d)	0,1601(1)	0,0872(1)	0,9620(1)

Temperaturfaktoren (zur Definition siehe Anhang S. 164):

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N(1)	0,0353(22)	0,0747(40)	0,0314(24)	0,0000(0)	-0,0003(21)	0,0000(0)
N(2)	0,0370(15)	0,0309(15)	0,0463(21)	-0,0072(16)	-0,0003(16)	-0,0024(14)
As	0,0184(2)	0,0226(2)	0,0190(2)	0,0000(0)	-0,0008(2)	0,0000(0)
S(1)	0,0319(5)	0,0305(6)	0,0180(5)	0,0000(0)	-0,0017(4)	0,0000(0)
S(2)	0,0206(4)	0,0302(6)	0,0272(6)	0,0000(0)	0,0035(4)	0,0000(0)
S(3)	0,0311(4)	0,0343(5)	0,0352(5)	-0,0081(4)	-0,0016(4)	-0,0102(4)

Zuverlässigkeitsindex über 2371 Reflexe: 0,057.

Die in der Literatur noch nicht beschriebene Verbindung K_3AsS_4 wurde analog zum K_3SbS_4 dargestellt. K_3AsS_4 kristallisiert isotyp zum $(NH_4)_3AsS_4$, wie die Auswertung von Weissenberg-Aufnahmen ergab. Die kristallographischen Daten sind Tab. 7 zu entnehmen. Eine vollständige Strukturanalyse von K_3AsS_4 wurde noch nicht durchgeführt.

Tabelle 7 Die Kristallographischen Daten des K_3AsS_4

Orthorhombisch:	a	=	9.12 Å;		
	b	=	10.52 Å;		
	c	=	9.51 Å;		
V_{EZ}	=	912.4 Å ³ ;		z	= 4;
$d_{rö}$	=	2.34 g/cm ³ ;		d_{exp}	= 2.20 g/cm ³ ;
Interferenzbedingungen:					
Reflexe nur vorhanden für					
				hkl:	keine Bedingungen;
				0kl:	$k+l = 2n$;
				h0l:	keine Bedingungen;
Raumgruppe: Pnma - D_{2h}^{16} .					

c) Fazit der Diskussion

In der homologen Verbindungsklasse der Alkalitetrathiosphate, -arsenate und -antimonate wechselt beim Übergang vom Arsen zum Antimon der Strukturtyp vom $(NH_4)_3AsS_4$ -Typ zum $(NH_4)_3SbS_4$ -Typ. Packungsdichteeffekte lassen die Ausbildung der beiden Strukturtypen plausibel erscheinen.

C. Die Kaliumthioantimonite $K_2Sb_4S_7$, $KSbS_2$ und $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$

C.1 Literaturübersicht

C.1.1 Verbindungen, die aus wäßrigem Milieu dargestellt wurden

Sb_2S_3 löst sich bekanntlich in wäßrigen alkalischen Sulfidlösungen unter Bildung von Thioantimoniten auf. Je nach der Konzentration dieser Lösungen wurden verschiedene Bodenkörper beschrieben, die durch Eindampfen solcher Lösungen erhalten wurden. Bisher sind in der Literatur die folgenden Verbindungen bekannt:

a) Lithiumthioantimonite

- $Li_3SbS_3 \cdot 3H_2O$ (1) - Darstellung: Eindampfen einer Lösung von Sb_2S_3 und Li_2S ;
Eigenschaften: kleine, weiße, zerfließliche Kristalle.
- $LiSbS_2$ (1) - Darstellung: Erhitzen einer Lösung von Sb_2S_3 und Li_2S im zu-
geschmolzenen Rohr auf $180^\circ C$;
konnte nicht rein erhalten werden.
- $Li_2Sb_4S_7 \cdot 3H_2O$ (1) - Darstellung: Fällt beim Erkalten einer in der Hitze mit
 Sb_2S_3 gesättigten Lösung von Li_2S aus;
Eigenschaften: dunkelroter, gelatinöser Niederschlag.

b) Natriumthioantimonite

- $Na_3SbS_3 \cdot 9H_2O$ (1) - Darstellung: Aus einer Lösung von Sb_2S_3 und Na_2S im H_2 -
Strom unter Luftabschluß.
Nebenprodukte, besonders bei Luftzufuhr (keine näheren
Angaben).
Durch Trocknen von $Na_3SbS_3 \cdot 9H_2O$ im H_2 -Strom bei $150^\circ C$
entsteht nach (1) Na_3SbS_3 (rotes Pulver).
- $Na_3SbS_3 \cdot 8H_2O$ (2) - Darstellung: Bodenkörper im System $Na_2S/Sb_2S_3/H_2O$;
Eigenschaften: hellgelbe, sehr leicht spaltbare Kristalle,
vermutlich identisch mit $Na_3SbS_3 \cdot 9H_2O$.
- $Na_6Sb_4S_9$ (1) - Darstellung: Eindampfen einer Na_3SbS_3 -Lösung.
Konnte nicht rein dargestellt werden.

$\text{NaHSb}_4\text{S}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) - Darstellung: Einleiten von H_2S in eine Lösung von Na_3SbS_3 .
Eigenschaften: roter Niederschlag.

$\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) - Darstellung: Bodenkörper im System $\text{Na}_2\text{S}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{H}_2\text{O}$.
Eigenschaften: ziegelroter, seidigglänzender, feinkristalliner Niederschlag.

NaSbS_2 (2) - Darstellung: Bodenkörper im System $\text{Na}_2\text{S}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{H}_2\text{O}$.
Eigenschaften: es wurden zwei Modifikationen beobachtet
a) schokoladenbrauner Bodenkörper;
b) schwarzer Bodenkörper.

c) Kaliumthioantimonite

K_3SbS_3 (3), (1) - Darstellung: nach (3) durch Kochen von KSbS_2 mit Kalilauge; nach (1) durch Eindunsten einer konzentrierten Lösung von 1 Mol Sb_2S_3 und 3 Mol K_2S unter Luftausschluß.
Eigenschaften: kleine, farblose, sehr leicht wasserlösliche Kristalle, an der Luft unbeständig.

$\text{K}_4\text{Sb}_2\text{S}_5$ (4) - Darstellung: Eindunsten einer Lösung von Sb_2S_3 in überschüssiger, konzentrierter K_2S -Lösung.
Eigenschaften: große durchsichtige, schwach gelbliche, oktaedrische Kristalle.

$\text{K}_4\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (4) - Darstellung: Bodenkörper einer mit Sb_2S_3 gesättigten, mäßig konzentrierten K_2S -Lösung.

$\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4) - Darstellung: Bodenkörper einer konzentrierten Lösung von Sb_2S_3 in wäßrigem K_2S .
Eigenschaften: kleine Nadeln, die an den Enden durch Pyramiden begrenzt sind.

KSbS_2 (1), (5) - Darstellung: nach (1) Zersetzungsprodukt einer Lösung von $\text{K}_4\text{Sb}_2\text{S}_5$ beim Erhitzen unter Luftabschluß.
Eigenschaften: luftbeständige, mikroskopisch kleine, schwärzlich-rote, verzerrte Oktaeder; nach (5) rote, in Wasser lösliche Kristalle.

KSbS_2 wurde nach (6) auch durch Reaktion von Kaliumthioantimonat und Natriumchloracetat als braunes Pulver erhalten.

In nicht wäßrigem Milieu wurde es durch Überleiten von CS_2 -Gas über KSbO_3 als graphitartige, in Wasser nahezu unlösliche Masse dargestellt (3).

Weiterhin wurde KSbS_2 auch als Reaktionsprodukt aus einer Schmelze eines Gemenges von Sb_2S_3 , K_2CO_3 und Schwefel erhalten (4). Es werden kleine, rote, durchsichtige Kristalle beschrieben.

- KHSb_4S_7 (1) - Darstellung: Einleiten von H_2S in eine Lösung von K_3SbS_3 .
Eigenschaften: dunkelroter Niederschlag.
- $\text{K}_3\text{Sb}_5\text{O}_7\text{S}_2$ (7) - Darstellung: Durch Einwirken von wäßriger KOH -Lösung auf Sb_2S_3 .
Eigenschaften: amorphes, feines, zitronengelbes Pulver.

d) Rubidium- und Cäsiumthioantimonite

Rubidium- und Cäsiumthioantimonite sind in der Literatur nicht beschrieben.

e) Ammoniumthioantimonite

- $(\text{NH}_4)\text{SbS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5) - Darstellung: Durch Einwirken von farbloser Ammoniumsulfidlösung auf Sb_2S_3 .
Eigenschaften: dünne, gelbe, violett fluoreszierende, in Wasser unlösliche Nadeln oder Plättchen.
- $(\text{NH}_4)_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ (1), (5) - Darstellung: Durch Einwirken von farbloser Ammoniumsulfidlösung auf Sb_2S_3 in der Hitze. Nach (5) auch durch Erwärmen von $(\text{NH}_4)\text{SbS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
Eigenschaften: rote, wasserunlösliche Nadeln, an der Luft beständig.
- $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_3$ (1) - Darstellung: Durch Versetzen der Mutterlauge von $(\text{NH}_4)\text{SbS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit Alkohol.
Eigenschaften: weißes, wasserlösliches Kristallpulver.

C.1.2 Die quasibinären Zustandsdiagramme der Systeme Alkalisulfid/ Sb_2S_3

Von russischen Autoren (8) wurden in neuerer Zeit die quasibinären Zustandsdiagramme der Alkalisulfid/ Sb_2S_3 -Systeme aufgenommen. Sie sind in der Abb. 1 dargestellt.

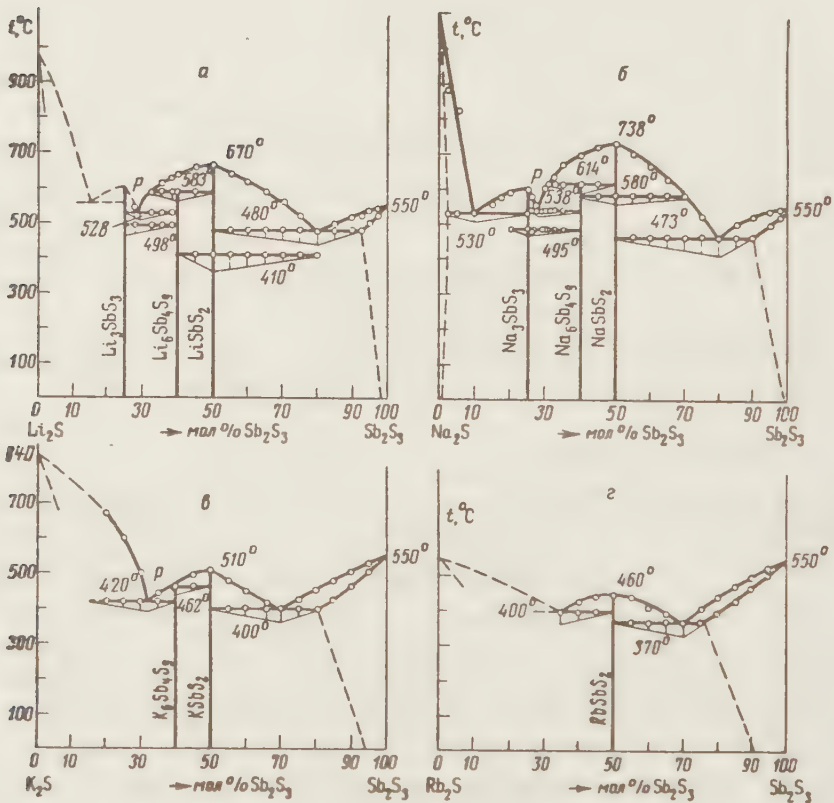


Abb. 1 Die quasibinären Zustandsdiagramme der Alkalisulfid- Sb_2S_3 -Systeme

C.2 Darstellung und chemische Charakterisierung der Thioantimonite $K_2Sb_4S_7$, $KSbS_2$ und $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$

C.2.1 Allgemeine Darstellungsmethode

Die Literaturübersicht zeigt eine verwirrende Vielzahl von Verbindungen. Häufig wurden Thioantimonite sogar gleicher Stöchiometrie von verschiedenen Autoren bezüglich Farbe und Kristallform unterschiedlich beschrieben. Zu Beginn dieser Arbeit wurde daher versucht, Darstellungsmethoden zu entwickeln, die reproduzierbar zu einheitlichen Präparaten führen. Auf Grund früherer Erfahrungen mit Thioverbindungen des Arsens wurden hochkonzentrierte Alkalisulfidlösungen mit Grauspießglanz oder auch mit frisch gefälltem Sb_2S_3 umgesetzt. Reproduzierbare Bedingungen wurden durch Einschmelzen der Reaktionsgemische in Duranglasampullen erreicht.

In Versuchsreihen wurden auf diese Weise feingepulverter Grauspießglanz oder frisch gefälltes Sb_2S_3 mit Alkalisulfidlösungen unterschiedlicher Konzentration bei Temperaturen zwischen $100^{\circ}C$ und $180^{\circ}C$ umgesetzt. Orientierende Vorversuche mit Natrium-, Kalium- und Rubidiumsulfidlösungen bestätigten die aus der Literatur ersichtliche Mannigfaltigkeit des Stoffsystems. Bei Verbindungen mit gleichem Alkaliion bedingt allein schon die verschiedene stöchiometrische Zusammensetzung Variationen im Antimon-Schwefel-Strukturgerüst. Um für die vergleichenden Strukturuntersuchungen im Rahmen dieser Arbeit einen Strukturparameter konstant zu halten, wurde eine Beschränkung auf ein einheitliches Kation vorgenommen. Untersucht wurde das System Sb_2S_3/KHS , K_2S , H_2O . Dabei konnten bisher die Verbindungen $K_2Sb_4S_7$, $KSbS_2$ und $K_3SbS_3 \cdot 2Sb_2O_3$ rein dargestellt, analytisch gesichert und strukturell aufgeklärt werden.

Als Ausgangssubstanzen wurden bei den Synthesen eingesetzt:

KOH-Plätzchen der Fa. Merck, Darmstadt;

Sb_2S_3 der Fa. Merck, Darmstadt;

Sb_2S_3 , Frisch gefällt;

H_2S -Gas.

Frisch gefälltes Sb_2S_3 wurde durch Einleiten von H_2S in eine mit HCl angesäuerte wäßrige Lösung von Brechweinstein erhalten. Das H_2S -Gas wurde im Kippschen Apparat aus Eisensulfid und halbkonzentrierter Salzsäure bereitet. Als Waschflüssigkeit wurde Wasser verwendet.

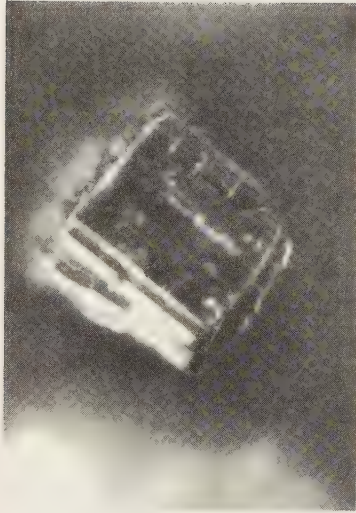


Abbildung 2

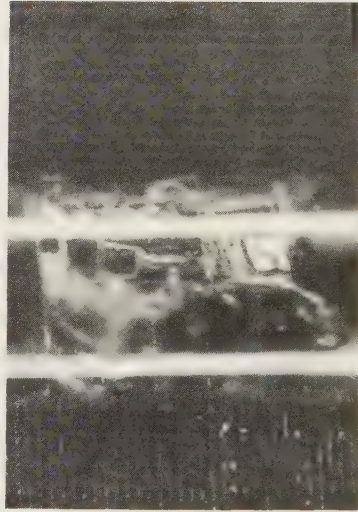


Abbildung 3

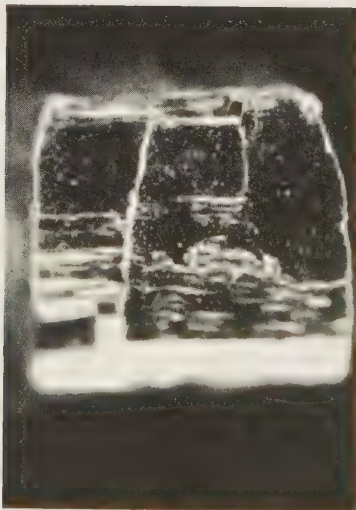


Abbildung 4

C.2.2 Darstellung, Analyse, Dichtebestimmung und Eigenschaften von $K_2Sb_4S_7$, $KSbS_2$ und $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$

a) $K_2Sb_4S_7$

$K_2Sb_4S_7$ läßt sich als tief dunkelroter Bodenkörper einer konzentrierten wäßrigen Lösung von K_2S und Sb_2S_3 isolieren. Zur Darstellung der Verbindung wurden 6 g (17,7 mMol) frisch gefälltes, über P_4O_{10} getrocknetes Sb_2S_3 in eine Duranglasampulle eingewogen. Nach Einpipettieren von 5 ml (ca. 30 bis 40 mMol K_2S) einer konzentrierten K_2S -Lösung wurde die Ampulle evakuiert, zugeschmolzen und zwölf Stunden lang auf $120^\circ C$ erhitzt. Die K_2S -Lösung war durch Einleiten von H_2S in eine Aufschlämmung von 20 g KOH in 15 ml Wasser bis zur berechneten Gewichtszunahme (ca. 6 g) hergestellt worden. Als Bodenkörper einer klaren Lösung bildeten sich tiefrote, in dickerer Schicht metallisch glänzende Kristalle. Vor dem Öffnen wurde die Ampulle auf Zimmertemperatur abgekühlt. Der Kristallbrei wurde abgesaugt und über P_4O_{10} getrocknet.

Kalium wurde flammenfotometrisch bestimmt, Antimon und Schwefel jodometrisch titriert. Die Analysenergebnisse sind in Tab. 8 zusammengefaßt. Die Dichte der Verbindung wurde pyknometrisch unter Wasser zu 3.60 g/cm^3 ermittelt.

$K_2Sb_4S_7$ kristallisiert in tiefroten verzerrten Quadern. Einige Kristalle erreichten Durchmesser von ca. 1 bis 1,5 mm. Die Verbindung löst sich in Laugen und Säuren, nicht dagegen in Wasser.

Die Abbildungen 2 mit 4 (S. 18) zeigen Mikroskopaufnahmen von $K_2Sb_4S_7$ Kristallen in etwa zweihundertfacher Vergrößerung. Abb. 3 zeigt einen Kristall, der für Röntgenaufnahmen in einem Markröhrchen eingeschmolzen worden ist. Ein Teilstrich des eingekopierten Maßstabs entspricht 0,01 mm.

Tabelle 8 Analysenwerte der Verbindung $K_2Sb_4S_7$

	Kalium	Antimon	Schwefel
gefunden (Gew.%)	10.1	61.6	27.6
berechnet (Gew.%)	9.9	61.7	28.4

b) KSbS₂

KSbS₂ läßt sich unter milden hydrothermalen Bedingungen als ziegelroter Bodenkörper einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Sb₂S₃ und KHS erhalten.

Zur Darstellung der Verbindung wurden 5 g Sb₂S₃ der Fa. Merck in eine Duranglas-ampulle eingewogen und mit 18 ml KHS-Lösung versetzt. Die KHS-Lösung war durch Einleiten von H₂S bis zur Sättigung in eine Aufschlämmung von 50 g KOH-Plätzchen in 15 ml H₂O bereitet worden. Die Ampulle wurde evakuiert, zugeschmolzen und 40 Stunden lang auf eine Temperatur von 140°C erhitzt. Anschließend wurde über einen Zeitraum von etwa 24 Stunden langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt. Als Bodensatz einer klaren Lösung hatte sich das KSbS₂ in ziegelroten durchsichtigen Leisten mit recht unterschiedlicher Kristallgröße abgeschieden. Während ein Großteil des Präparates in feinkristalliner Form anfiel, erreichten einige Kristalle Abmessungen bis zu etwa 2 mm Länge und 1 mm Dicke.

Die angegebenen Darstellungsbedingungen konnten in einem größeren Bereich variiert werden, ohne daß sich die Zusammensetzung des Bodenkörpers änderte. So wurden in einer Versuchsreihe Ampullen, in die je 5 g Sb₂S₃ abgefüllt waren, mit 10 ml, 12 ml, 15 ml, 18 ml, 20 ml und 25 ml einer wie oben bereiteten KHS-Lösung beschickt und in der beschriebenen Weise weiterbehandelt. In den Ampullen mit 15 ml, 18 ml und 20 ml KHS-Lösung konnten an den jeweils entstandenen Bodenkörpern beim Betrachten unter der Stereolupe keine Unterschiede festgestellt werden. Debye-Scherrer-Aufnahmen erwiesen ihre röntgenographische Identität. Die Bodenkörper in den Ampullen mit geringerer Menge an KHS-Lösung waren nicht mehr homogen. Neben roten Kristallen, die röntgenographisch wieder als KSbS₂ identifiziert werden konnten, waren noch andere schwärzliche Reaktionsprodukte entstanden. In der Ampulle mit 25 ml KHS-Lösung hatte sich ein gelber, sehr feinkristalliner, fast schlammartiger Bodensatz gebildet, in den einige größere Kristalle eingebettet waren, die noch nicht weiter untersucht wurden.

Zur Analyse des Präparates wurden unter der Stereolupe Einkristalle ausgelesen. Die erhaltenen Werte sind in Tab. 9 aufgeführt. Kalium wurde flammenfotometrisch, Antimon und Schwefel jodometrisch bestimmt. Die Dichte ergab sich pyknometrisch unter Wasser zu 3.19 g/cm³.

KSbS₂ löst sich ebenso wie K₂Sb₄S₇ in Säuren und Laugen, aber nicht in Wasser. Zu- meist ist bei den Kristallen die (110)-Fläche besonders gut ausgebildet, so daß manche

Kristalle einen fast plättchenförmigen Habitus aufweisen. Die Abbildungen 5 und 6 (S. 22) zeigen KSbS_2 -Kristalle bei unterschiedlichen Beleuchtungsverhältnissen in etwa zweihundertfacher Vergrößerung.

Tabelle 9 Analysenwerte der Verbindung KSbS_2

	Kalium	Antimon	Schwefel
gefunden (Gew.%)	17.3	53.9	28.3
berechnet (Gew.%)	17.4	54.1	28.5

c) $\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 3 \text{Sb}_2\text{O}_3$

$\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 3 \text{Sb}_2\text{O}_3$ wurde durch Reaktion von Sb_2S_3 mit hochkonzentrierten alkalischen Lösungen gewonnen, bei denen das molare Verhältnis $\text{KOH}:\text{K}_2\text{S}$ zwischen 6 : 1 und 8 : 1 betrug. Es konnte jedoch nicht als einheitlicher Bodenkörper dargestellt werden. Stets bildeten sich Substanzgemenge.

Bei einem typischen Ansatz wurde in eine Aufschlämmung von 50 g KOH in 10 ml Wasser H_2S eingeleitet, bis die Gewichtszunahme des Reaktionsgemisches 3.5 g betrug. 5 ml dieser hochviskosen, rot verfärbten Sulfidlösung, die durch Erwärmen flüssig gehalten werden mußte, wurden in einer Duranglasampulle mit 8.5 g Sb_2S_3 versetzt. Die Ampulle wurde nach Abklingen der unter Aufschäumen einsetzenden Reaktion mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert, abgeschmolzen und ca. 50 Stunden lang auf 180°C erhitzt. Nach Abkühlen und Öffnen der Ampulle wurde das inhomogene Reaktionsprodukt, das zum größten Teil aus einer feinkristallinen gelben Masse bestand, in einen Erlenmeyer-Kolben überführt und mehrmals mit Wasser ausgelaugt. Die orangeroten Nadeln des $\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 3 \text{Sb}_2\text{O}_3$ sammelten sich am Boden des Gefäßes. Sie mußten von weiteren kristallinen Begleitstoffen durch Auslesen unter der Stereolupe befreit werden.

Versuche, $\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 3 \text{Sb}_2\text{O}_3$ durch Umsetzen von Sulfidlösungen mit Sb_2O_3 und mit Gemischen aus Sb_2O_3 und Sb_2S_3 darzustellen, blieben erfolglos.

Die Dichte von $\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 3 \text{Sb}_2\text{O}_3$ wurde unter Toluol pyknometrisch zu 4.17 g/cm^3 bestimmt. Die in Tab. 10 aufgeführten Analysenergebnisse wurden an Hand sorgfältig ausgewählter Einkristalle von einem mikroanalytischen Labor erstellt. Kalium wurde dabei flammenfotometrisch, Antimon durch Atomabsorptionsmessung bestimmt. Schwefel wurde als Sulfidschwefel jodometrisch titriert.



Abbildung 5



Abbildung 6



Abbildung 7



Abbildung 8

$K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$ wird wie $K_2Sb_4S_7$ und $KSbS_2$ von Wasser nicht angegriffen. Es löst sich in Laugen und wird von verdünnten Säuren langsam unter H_2S -Entwicklung zersetzt.

Die Verbindung kristallisiert in orangefarbenen, durchsichtigen, hexagonalen Prismen, die bei einem Durchmesser von ca. 0,1 mm bis zu 2 mm lang werden. In Abb. 7 und Abb. 8 (S. 22) sind einige unter dem Mikroskop aufgenommene Kristalle dargestellt.

Tabelle 10 Analysenwerte der Verbindung $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$

	Kalium	Antimon	Schwefel	Trockenverl. (130°/10 torr)
gefunden (Gew.%)	9.62	70.29	7.77	0.96
berechnet (Gew.%)	9.70	70.45	7.95	-

C.3 Die Kristallstrukturen von $K_2Sb_4S_7$, $KSbS_2$ und $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$

C.3.1 Die Struktur des $K_2Sb_4S_7$

a) Aufnahmemethoden und Bestimmung der Gitterkonstanten und der Raumgruppe

Für die Röntgenaufnahmen wurde ein annähernd quaderförmiger Einkristall mit den ungefähren Dimensionen 0,10 x 0,10 x 0,25 mm in einem Markröhrchen eingeschmolzen. Abbildung 3 (S. 18) zeigt eine Photographie des Kristalls unter dem Mikroskop mit einkopiertem Maßstab. Wegen der schlecht ausgebildeten Flächen mußte der Kristall im wesentlichen röntgenographisch mit Hilfe von Precession-Aufnahmen justiert werden. Der Kristall wurde dabei so orientiert, daß die b-Achse parallel zum einfallenden Röntgenstrahl stand, und die a^* -Achse mit der Spindelachse der Precession-Kammer zusammenfiel. Mit dieser Einstellung wurden drei unterschiedlich belichtete Aufnahmen des h0l-Äquators mit MoK_{α} -Strahlung bei einem Präzessionswinkel von $\mu = 30^\circ$ erstellt. Nach Drehung der Spindelachse um 90° , bei sonst gleichbleibender Justierung des Kristalls, wurde eine hk0-Projektion mit orthogonaler Symmetrie mm gefunden. Damit stand die Laue-Symmetrie 2/m fest, die auf Grund der Morphologie bereits erwartet worden war. Ebenso konnte das letzte fehlende Bestimmungsstück, die b^* -Achse auf dieser Aufnahme gemessen werden. Zur Raumgruppenbestimmung wurden von beiden Projektionen noch die höheren Schichtlinien aufgenommen.

Diese Aufnahmen wurden jedoch nicht zur quantitativen Intensitätsbestimmung herangezogen. Um besser auswertbare Reflexe zu bekommen, wurde der Kristall in eine integrierende Weissenbergkammer umgesetzt und so nachjustiert, daß die a-Achse parallel zur Drehachse orientiert war. Mit jeweils drei übereinandergelegten Filmen wurden die Schichten 0kl, 1kl, 2kl und 3kl aufgenommen. Die Reflexintensitäten dieser Schichtlinien, wie auch der drei Precession-h0l-Aufnahmen wurden mit einem Graukeil visuell abgeschätzt und nach Angleichung über die drei Filme jeder Schicht gemittelt. Insgesamt wurden 775 symmetrieunabhängige Reflexe ausgewertet.

Eine nicht integrierte und mit einer Silicium-Eichung versehene 0kl-Weissenbergaufnahme diente dazu, φ -Werte zur genaueren Bestimmung der b^* - und c^* -Achse zu erhalten (siehe Anhang S. 158). In gleicher Weise wurde ein hk0-Weissenbergäquator ausgewertet, der nach Umorientierung des Kristalls aufgenommen worden war. Die Ergebnisse der Achsbestimmung sind in Tabelle 11 mitaufgeführt.

Tabelle 11 Kristallographische Daten des $K_2Sb_4S_7$

Monoklin;	a = 10.13 ± 0.02 Å;	
	b = 7.95 ± 0.02 Å;	β = 95.1° ± 0.15°;
	c = 17.63 ± 0.03 Å;	
V _{EZ} =	1414.1 Å ³ ;	z = 4;
d _{rö} =	3.71 g/cm ³ ;	d _{exp} = 3.60 g/cm ³ ;
Interferenzbedingungen:		
Reflexe nur vorhanden für hkl: h+k = 2n;		
	h0l: l = 2n; (h = 2n);	
	0k0: (k = 2n);	
Raumgruppe: C2/c - C _{2h} ⁶ .		

Die beobachteten systematischen Interferenzbedingungen - Reflexe hkl nur vorhanden für $h+k = 2n$, Reflexe h0l nur für $l = 2n$ - ließen die beiden Raumgruppen $C2/c$ und Cc zur Auswahl. Die Strukturanalyse mußte letztlich zwischen diesen beiden Möglichkeiten entscheiden. Morphologische Betrachtungen zeigten, daß die Kristallsymmetrie mit der prismatischen Klasse $2/m$ vereinbar ist. Für die Strukturanalyse wurde daher zunächst

die Raumgruppe $C2/c$ zugrundegelegt, eine Arbeitshypothese, die sich als richtig erwies.

b) Herleitung der Atomparameter

Mit der experimentell ermittelten Dichte errechneten sich vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Es müssen also 16 Antimonatome, 16 Kaliumatome und 28 Schwefelatome lokalisiert werden.

In der Raumgruppe $C2/c$ stehen dafür die allgemeine achtzählige und spezielle vierzählige Lagen zur Verfügung. Die Abb. 9 und 10 zeigen die Pattersonprojektionen auf die u,w - bzw. auf die v,w -Ebene, die zur Strukturaufklärung herangezogen wurden. Neben Betrag und Richtung der interatomaren Vektoren vermitteln diese Pattersonsynthesen über das integrale Peakvolumen auch Aussagen, zwischen welchen Atomen die Vektoren auftreten. Das integrale Peakvolumen ist proportional dem Produkt der Elektronenzahlen $Z_A \cdot Z_B$ der beiden Atome A und B. Allerdings läßt sich das integrale Volumen nur schwer bestimmen. In der Praxis hat sich daher als Maß für das Volumen die Peakhöhe eingebürgert. Diese Größe stellt bei scharfen, steil abfallenden Peaks, wie sie von hochgeladenen Kationen mit kompakter Elektronenwolke erzeugt werden, eine brauchbare Näherung dar. Pattersonpeaks dagegen, die Vektoren zwischen Anionen mit diffuser Elektronenverteilung entsprechen, verschmieren oft mit dem Untergrund, auch wenn das Produkt ihrer Elektronenzahlen ein merkliches Maximum erwarten ließe. In diesen Fällen ist die Peakhöhe nur noch ein sehr unzulängliches Maß für das Peakvolumen. Werden zur Berechnung der Synthesen Programme verwendet, die $|F_{000}|^2$ nicht berücksichtigen, müssen die relativen Elektronendichten auf ein durchschnittliches Niveau der negativen Funktionswerte bezogen werden. Wegen der Abbrucheffekte dürfen nicht einfach die kleinsten Funktionswerte als Nullniveau gewählt werden.

Beim $K_2Sb_4S_7$ ist für die einzelnen interatomaren Vektoren mit folgenden Elektronenprodukten zu rechnen:

$$Sb^{3+} - Sb^{3+} : 48 \times 48 = 2304;$$

$$\left. \begin{array}{l} K^+ - K^+ \\ S^{2-} - S^{2-} \\ K^+ - S^{2-} \end{array} \right\} \quad 18 \times 18 = 324; \quad \left. \begin{array}{l} Sb^{3+} - K^+ \\ Sb^{3+} - S^{2-} \end{array} \right\} \quad 48 \times 18 = 864;$$

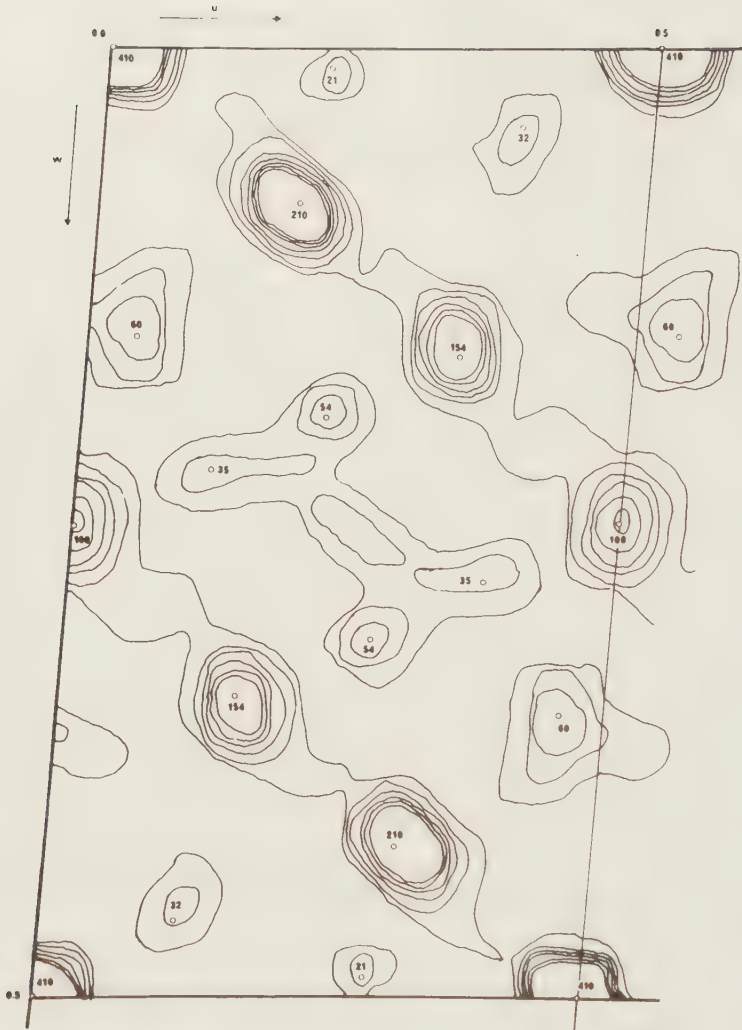


Abb. 9 $K_2Sb_4S_7$: Pattersonprojektion auf die u,w -Ebene.
Niveaulinien im Abstand von 20 rel. Einheiten
(bei hohen Peaks sind die innersten Linien nicht eingezeichnet).

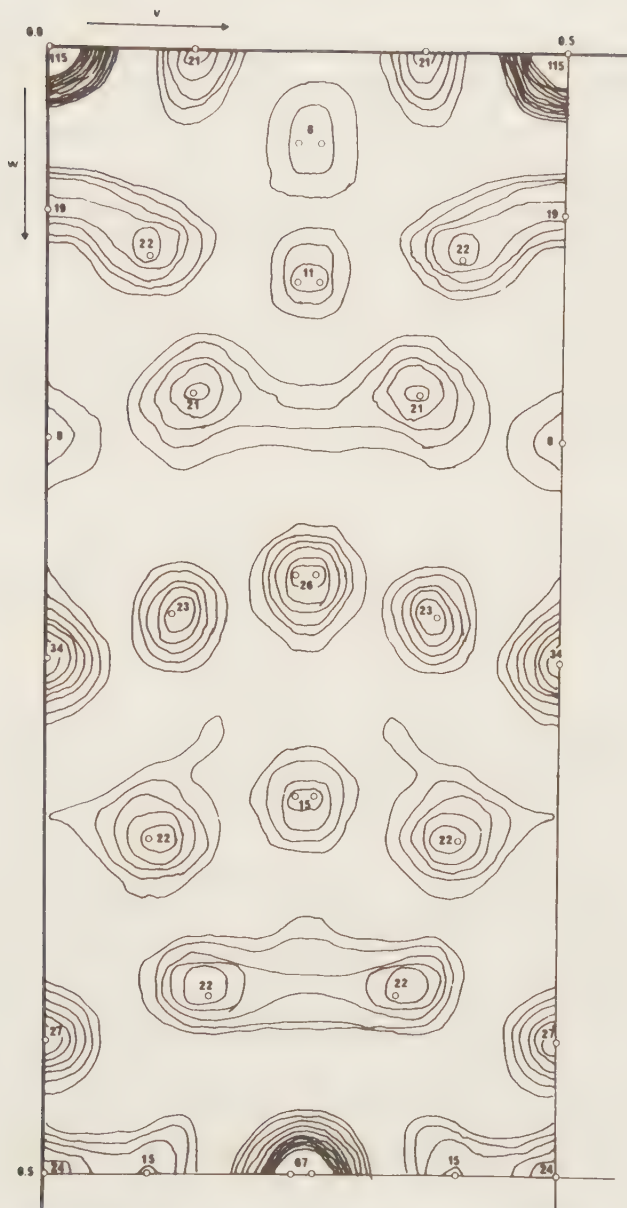


Abb. 10 $K_2Sb_4S_7$: Pattersonprojektion auf die v,w -Ebene.
Niveaulinien im Abstand von 5 rel. Einheiten
(bei hohen Peaks sind die innersten Linien nicht
eingezeichnet).

Für $\text{Sb}^{3+} - \text{Sb}^{3+}$ -Vektoren dürfen wir erwarten, daß die Peakhöhen vernünftig mit den Elektronenzahlen korrelieren. Das gilt sicher nicht mehr für $\text{S}^{2-} - \text{S}^{2-}$ -Vektoren, deren Elektronendichtequadrat ohnehin nur noch 14% des Elektronendichtequadrats der Antimonvektoren beträgt. Es ist auch fraglich, ob sich $\text{K}^+ - \text{K}^+$ -Peaks signifikant vom Untergrund abheben. $\text{Sb}^{3+} - \text{S}^{2-}$ - und $\text{Sb}^{3+} - \text{K}^+$ -Vektoren sollten dagegen aufgelöst sein, wenn auch die Peakhöhen nur noch sehr eingeschränkt als direktes Maß für die Elektronenzahlenprodukte gelten können.

Da die Pattersonsynthesen auf relativen Intensitätsdaten basieren, ist es nötig, die beobachteten Peakhöhen mittels des Peaks am Koordinatenursprung zu skalieren. Dieser nämlich ist proportional der Summe der Elektronenzahlenquadrate aller in der Elementarzelle vorhandenen Atome. Mit $Z_{\text{Sb}^{3+}} = 48$, $Z_{\text{K}^+} = 18$ und $Z_{\text{S}^{2-}} = 16$ findet man:

$$H_{000 \text{ ber.}} = 4(2 \times 16^2 + 4 \times 48^2 + 7 \times 18^2) = 48528.$$

Der Skalenfaktor, mit dem die beobachteten Peakhöhen zu multiplizieren sind, ergibt sich dann zu

$$K = \frac{H_{(000) \text{ beob.}}}{H_{(000) \text{ ber.}}}$$

Da für den Beitrag der Sulfidionen zur Nullpunktshöhe wieder die oben erwähnten Einschränkungen gelten, kann dieser Skalenfaktor natürlich auch nur Näherungswerte liefern.

Bei Pattersonprojektionen können durch aufeinanderfallende Peaks diese Zusammenhänge verwischt sein. So bewirkt z.B. gerade das Zusammenfallen der spiegelsymmetrischen Punkte $0, v, 1/2$ und $0, -v, 1/2$ in der u, w -Projektion, daß hier die Höhe des Punktes $u = 0, w = 1/2$ der Höhe des Nullpunktpeaks entspricht. Eine Verfälschung des Nullpunktpeaks bei Projektionen könnte auch daraus resultieren, daß Interkombinationen zufällig in unmittelbare Nähe des Ursprungs fallen. Diese Möglichkeiten sind im allgemeinen schwer zu überschauen. Eine gravierende Erhöhung des Nullpunktpeaks tritt aber nur dann ein, wenn $\text{Sb} - \text{Sb}$ -Vektoren hoher Multiplizität in Ursprungsnähe abgebildet werden.

Dies ist jedoch im Fall der u, w -Projektion sehr unwahrscheinlich. Vektoren, die in der u, w -Projektion auf den Ursprung fallen, müssen die Koordinaten $0, v, 0$ haben. Untersucht man daraufhin die v, w -Projektion, so findet man auf der v -Achse nur zwei Peaks,

die dafür in Frage kommen:

ein Peak bei $v = 1/2$, $w = 0$, der wegen der C-Zentrierung dem Ursprungspeak äquivalent ist,

ein Peak bei $v = 0.15$, $w = 0$ (und die dazu symmetrieäquivalenten Peaks).

Der Abstand dieses letzten Peaks vom Ursprung beträgt $0.15 \times b = 1.2 \text{ \AA}$. Damit muß die u-Koordinate dieses Peaks von 0 stark verschieden sein, da ein so kurzer Abstand zwischen keinem der an der Struktur beteiligten Atome möglich ist. Dagegen ist eine Differenz der y-Parameter von $b/2$, wie sie der Peak $v = 1/2$, $w = 0$ impliziert, nicht a priori auszuschließen. Nach Anhang S. 181 und Tab. 55a) führen folgende Parameterkombinationen zu einem Pattersonpeak $0, 1/2, 0$:

$v = 1/2$ für:

- | | | |
|-----|---------------|---|
| (1) | $0, y, 0$ | $y = 1/4$; |
| (2) | $1/4, y, 1/4$ | y frei wählbar; |
| (3) | $1/4, y, 0$ | $y = 0$; $y = 1/2$; |
| (4) | $(0, y, 1/4)$ | = spezielle Lage 4e, die gemäß Tab. 56a (Anhang S. 174) nicht zu $0, 1/2, 0$ führt. |

Kombination (4) ist identisch mit der speziellen Lage 4e, die gemäß Tab. 56a) für keinen y-Wert die Interkombination $0, 1/2, 0$ liefert. Die anderen Kombinationen bleiben dagegen trotz der speziellen Parameter achtzählig. Sie bedingen, daß jeweils zwei Antimonatome in y-Richtung mit einem Abstand von $b/2$ übereinanderliegen. Eine Verteilung von Antimonatomen in der Elementarzelle derart, daß sie gerade in der kürzesten Kristallachse übereinandersitzen, erscheint aber wenig plausibel.

In der v,w-Projektion, ließen sich Verfälschungen des Nullpunktpeaks zunächst nicht ausschließen. Wie aus Tabelle 55a) (Anhang S. 172) hervorgeht, führt bei den Interkombinationen der achtzähligen Lage jeder Parameter $z = 1/4$ zu zusätzlichen Nullpunktvektoren. In der u,w-Projektion sind dagegen für einen ersten Deutungsversuch lediglich die Einschränkungen bei der Skalierung der Peakhöhen zu beachten, die durch eine Besetzung spezieller Lagen mit Antimonatomen gegeben sind (siehe S. 177, Anhang).

Die 16 Antimonatome der Elementarzelle können auf zwei achtzählige, eine achtzählige und zwei vierzählige oder auf vier vierzählige Lagen verteilt werden. Bei einer Besetzung von wenigstens zwei vierzähligen Lagen müssen die Interkombinationen der Tabelle 56b) (Anhang, S. 175) erfüllt sein.

Die Interkombinationen 4a/4b und 4c/4d verlangen einen Peak der Höhe $4x48^2 + 4x48^2 + 8x48^2$ (siehe Tabelle 56a) und 56b) in der v,w-Projektion bei $v = 0, w = 1/2$. Als Skalenfaktor erhält man unter Berücksichtigung der zusätzlichen Nullpunktsvektoren (siehe Anhang, S. 177):

$$K = \frac{1146}{48528 + 8x48^2} = 1.7 \times 10^{-2}.$$

Daraus ergibt sich eine erwartete Peakhöhe von etwa 630. Da nur ein Peak der Höhe 240 gefunden wird, scheidet die Kombination 4a/4b aus.

Die Kombinationen 4a/4c, 4a/4d, 4b/4c, 4b/4d fordern einen hohen Peak bei $u = 1/4, w = 0$ bzw. $v = 1/4, w = 0$. In beiden Projektionen fehlt ein solcher Peak.

Auch die Kombinationen 4a/4e und 4b/4e scheiden aus.

$$\text{Mit dem Skalenfaktor } K = \frac{4098}{48528} = 8,4 \times 10^{-2}$$

errechnet man für den Punkt $u = 0, w = 1/4$ in der u,w-Projektion eine Peakhöhe von $Kx8x48^2 = 1560$. Der beobachtete Wert liegt mit 1040 weit darunter.

Dieselbe Argumentation trifft auf die Kombinationen 4c/4e und 4d/4e zu. Anstatt der errechneten Peakhöhe von 1560 für $u = 1/4, w = 1/4$ findet man lediglich 370. Die Kombination 4e/4e schließlich ist unwahrscheinlich, obwohl nicht völlig auszuschließen, aus Gründen, die bereits weiter oben erläutert wurden. Bei einer Besetzung zweier 4e-Lagen müßten je zwei Antimonatome mit dem Abstand $b/2$ übereinandersitzen.

Diese Betrachtungen führen dazu, bei einer Deutung der Pattersonsummutation davon auszugehen, daß die Antimonatome auf zwei achtzählige Lagen verteilt sind. Es ist nun zu prüfen, welche Punkte der u,w-Projektion als Interkombinationen einer achtzähligen Antimonlage in Frage kommen. Nach Tab. 55 (Anhang, S. 172) haben die Interkombinationen einer allgemeinen Lage die Multiplizität 4. Da man in der u,w-Projektion von einer gravierenden Verfälschung des Ursprungspeaks absehen kann, erhält man für den Skalenfaktor

$$K = \frac{4098}{48528} = 8,4 \times 10^{-2}.$$

Damit liegen die erwarteten Peakhöhen bei $Kx4x48^2 = 780$.

In Tab. 12 sind mit Ausnahme des Ursprungspeaks alle Punkte u,w aufgeführt, die in der asymmetrischen Einheit der u,w-Projektion eine Peakhöhe über 600 aufweisen.

Tabelle 12 Peakhöhen über 600 relativen Einheiten in der u,w-Projektion

u →	0	2	...	14	16	18	20	...	30	32	34	36	...
w ↓													
6				780	960								
7				1160	1690	1440	620						
8				1170	2010	2070	1270						
9				720	1640	1990	1420						
10					780	1200	970						
.													
.													
.													
14										1010	990		
15									630	1380	1480	850	
16										1340	1530	970	
17										910	1130	760	
.													
.													
.													
23	700												
24	960	760											
25	1040	820											
.													
.													
.													

Es muß nun versucht werden, mit Hilfe der v,w-Projektion die möglichen Kombinationen weiter einzuschränken.

Nach Tab. 55 a) erzeugt jede achtzählige Lage in der v,w-Projektion einen Peak mit den Koordinaten $v = 0, w = 1/2 + 2z$ und der Multiplizität 4. Jeder Punkt w in Tab. 12 ist mit zwei z-Werten vereinbar (siehe Anhang S.181):

$$\begin{aligned}
 z_1 &= w/2; & 2z_1 &= w; \\
 z_2 &= 1/4 + w/2; & 2z_2 &= 1/2 + w;
 \end{aligned}$$

Tabelle 13 Peakhöhen in der v,w-Projektion mit den Koordinaten 0,w

Koordinaten (in Hundertstel) $v=0, w^1 = w-1/2$		Peakhöhe (in rel. Einh.)	Koordinaten (in Hundertstel) $v=0, w^1 = w-1/2$		Peakhöhe (in rel. Einh.)
100	0	240	69	31	5
99	1	160	68	32	50
98	2	7	67	33	80
.			66	34	60
.			65	35	4
.					
96	4	30	.		
95	5	200	.		
94	6	270	58	42	80
93	7	200	57	43	180
92	8	70	56	44	120
.			.		
.			.		
.			.		
79	21	90	52	48	290
78	22	270	51	49	880
77	23	330	50		1140
76	24	270			
75	25	140			
74	26	50			
73	27	7			
.					

In Tab. 13 sind alle Peakhöhen zusammengestellt, die in der v,w-Projektion auf der w-Achse liegen. Als Nullpunkt der w-Skala wurde der Punkt $w = 1/2$ gewählt, so daß die w-Koordinaten aus Tab. 12 und die w-Koordinaten aus Tab. 13 direkt miteinander verglichen werden können.

Da gemäß Tab. 12 mit einem Antimonparameter $z = 1/4$ nicht zu rechnen ist, ergibt sich der Skalenfaktor für die v,w-Projektion wohl in guter Näherung zu

$$K \approx \frac{1146}{48528} = 2,4 \times 10^{-2}.$$

Für einen Peak $v=0$, $w=1/2 + 2z$ kann man daher eine Höhe von $K \times 4 \times 48^2 = 220$ erwarten. Es sind nur solche z -Parameter zulässig, die gleichzeitig beide Projektionen erfüllen, d.h. für die gilt:

$$2z = w = w';$$

$$2z = w + 1/2 = w' + 1/2.$$

Damit scheiden folgende Parameter aus:

$$w = 0,14; 0,15; 0,16; 0,17;$$

(keine Peaks auf der w' -Skala)

$$1/2+w = 0,64; 0,65; 0,66; 0,67;$$

(Peaks auf der w' -Skala sind mit maximal 80 viel zu niedrig)

$$w = 0,08; 0,09; 0,10;$$

(Peaks auf der w' -Skala zu niedrig bzw. nicht vorhanden)

$$1/2+w = 0,56; 0,58; 0,59; 0,60;$$

(Peaks auf der w' -Skala zu niedrig bzw. nicht vorhanden)

$$w = 0,25; \text{ (Peak mit 140 zu niedrig)}$$

$$1/2+w = 0,73; 0,74; 0,75;$$

(Peak mit maximal 140 zu niedrig)

mit Einschränkungen:

$1/2+w = 0,57;$ - Die Peakhöhe von 180 liegt deutlich unter dem erwarteten Wert, könnte aber als einziger Peak bei sehr falscher Skalierung noch in Frage kommen.

Die möglichen $2z$ -Parameter liegen somit in den Grenzen 0,23-0,24 und 0,06-0,07.

Aus Tab. 12 erhält man für den Bereich 0,23-0,24 als plausiblen u -Wert 0,01

(0,005-0,015), für den Bereich 0,06-0,07 den u -Wert 0,16 (0,14-0,17). Damit sind

folgende x, z -Koordinaten möglich:

I	0.005	0.118	(0.003-0.008, 0.115-0.120)
	0.255	0.118	(0.253-0.258, 0.115-0.120)
II	0.080	0.033	(0.070-0.085, 0.030-0.035)
	0.330	0.033	(0.320-0.335, 0.030-0.035)

Mit diesen Koordinaten ergeben sich vier Kombinationen:

	x	z	u (=x ₁ -x ₂)	w (=z ₁ -z ₂)	a (=x ₁ +x ₂)	c (=z ₁ +z ₂)
(1)	0.005	0.118				
	0.080	0.033	-0.075	0.085	0.085	0.151
(2)	0.005	0.118				
	0.330	0.033	-0.325	0.085	0.335	0.151
(3)	0.255	0.118				
	0.080	0.033	0.175	0.085	0.335	0.151
(4)	0.255	0.118				
	0.330	0.033	-0.075	0.085	0.585	0.151

Es ist nun wieder zu prüfen, welche dieser Kombinationen die u,w-Pattersonprojektion erfüllt. Für die Punkte u,w und a,c mit den Multiplizitäten 8 (siehe Tab. 57, Anhang S. 178) wird eine Peakhöhe von $8.4 \times 10^{-2} \times 8 \times 48^2 = 1560$ erwartet.

Die Kombinationen (1) und (4) bzw. (2) und (3) sind dabei nicht unterscheidbar. Da sich die x-Koordinaten der jeweils beteiligten Antimonatome durch wechselseitige Addition und Subtraktion von 1/4 ergeben, erhält man für diese Kombinationspaare identische bzw. symmetrieäquivalente u- und a-Parameter. Eine Nachprüfung der Parameter in der u,w-Pattersonprojektion führt völlig eindeutig zu den Kombinationen (2) und (3). Der Punkt u = 0.175, w = 0.085 liegt recht genau im Maximum des mit 2070 relativen Einheiten höchsten Peaks. Es erweist sich nun, daß dieser breite Peak mindestens durch Überlagerung der interatomaren Vektoren einer allgemeinen Antimon-Lage mit den Interkombinationen zwischen den beiden allgemeinen Antimonlagen zustande kommt.

Der Punkt a = 0.335, c = 0.151 liegt in unmittelbarer Nähe des Maximums des mit 1530 relativen Einheiten zweithöchsten Peaks. Mit den Kombinationen

I	0,005	0,118	II	0,255	0,118
	0,330	0,033		0,080	0,033

werden somit alle hohen, für Antimon-Antimon-Vektoren in Frage kommenden Pattersonpeaks befriedigend gedeutet.

Daß die Kombinationen I und II für sich genommen auch im Kristallraum nicht unterscheidbar sind, zeigt folgende Umformung, in der die Koordinaten von I und II durch allgemeine Koordinaten x, z ausgedrückt sind:

$$\begin{array}{ccc}
 \text{I} & x_1, z_1 & \text{II} & x_1 + 1/4, z_1 \\
 & x_2, z_2 & & x_2 - 1/4, z_2
 \end{array}
 \xrightarrow{+ (1/2, 0)}
 \begin{array}{c}
 \text{II}' & x_1 + 1/4, z_1 \\
 & x_2 + 1/4, z_2
 \end{array}$$

II' unterscheidet sich von I lediglich dadurch, daß der Ursprung durch Translation in ein anderes Symmetriezentrum der Projektion verschoben ist.

Durch Besetzung einer speziellen Lage würde man den Ursprung festlegen. Da nun wenigstens eine der speziellen Lagen mit Schwefelatomen belegt sein muß - nur so lassen sich 28 Schwefelatome in der Elementarzelle verteilen -, ist zu prüfen, ob über die Interkombinationen dieser Schwefelatome mit den Antimonatomen eine Entscheidung für eine der beiden Antimonverteilungen getroffen werden kann.

In Tab. 14 sind alle in Frage kommenden nicht symmetrieäquivalenten Interkombinationen mit ihren Multiplizitäten aufgeführt. Sie wurden aus Tab. 55b) (Anhang S. 173) abgeleitet. Die Gewichte dieser Tabelle wurden mit $1/2$ multipliziert (siehe S. 171 Anhang). Wegen der speziellen Koordinaten der vierzähligen Lagen erweisen sich je zwei Kombinationen der Tab. 55b) als identisch. Die Gewichte dieser identischen Paare, sowie der spiegelsymmetrischen Paare, die in der u, w -Projektion ebenfalls nicht unterscheidbar sind, wurden addiert. Den vollständigen Satz von Pattersonpeaks in der u, w -Projektion, der diesen Interkombinationen entspricht, erhält man durch Anwendung der Symmetrieoperationen von S. 177 (Anhang) auf die in Tab. 14 aufgeführten Koordinatenpaare.

Mit der Multiplizität 8 und dem Skalenfaktor $K = 8.4 \times 10^{-2}$ (siehe S. 30) errechnet sich eine Peakhöhe von $K \times 8 \times 18 \times 48 = 580$ relativen Einheiten. Aus den früher erläuterten Gründen (siehe S. 28) ist allerdings damit zu rechnen, daß die tatsächliche Peakhöhe beträchtlich unter diesem Wert liegt.

Tabelle 14 Interkombinationen zwischen der Lage 8f und den speziellen vierzähligen Lagen

Kombinierte Punktlagen	Koordinaten und Multiplizität der Interkombinationen (asym. Einheit)	Lage 8f besetzt mit Kombination I	Lage 8f besetzt mit Kombination II ($x+1/2, z$ identisch mit x, z)
8f/4a ebenso: 8f/4b	$x, z; 8$	$x_1, z_1;$ $x_2, z_2;$	$x_1 + 1/4, z_1;$ $x_2 + 1/4, z_2;$
8f/4c ebenso: 8f/4d	$x + 1/4, z; 8$	$x_1 + 1/4, z_1;$ $x_2 + 1/4, z_2;$	$x_1, z_1;$ $x_2, z_2;$
8f/4e	$x, z + 1/4; 8$	$x_1, z_1 + 1/4;$ $x_2, z_2 + 1/4;$	$x_1 + 1/4, z_1 + 1/4;$ $x_2 + 1/4, z_2 + 1/4;$

Gefunden wurden folgende Peakhöhen für die einzelnen Koordinatenpaare der Tab. 14

x_1, z_1 (0.004, 0.118)	40 (Peakrand)
x_2, z_2 (0.330, 0.033)	0
$x_1 + 1/4, z_1$ (0.255, 0.118)	40 (Peakrand)
$x_2 + 1/4, z_2$ (0.580=0.080, 0.033)	0
$x_1, z_1 + 1/4$ (0.005, 0.368)	230 (Peakmitte)
$x_2, z_2 + 1/4$ (0.330, 0.283)	230 (Peakmitte)
$x_1 + 1/4, z_1 + 1/4$ (0.255, 0.368)	0
$x_2 + 1/4, z_2 + 1/4$ (0.580=0.080, 0.283)	60 (Peakflanke)

Lediglich die Kombination I/4e der Tab. 14 ist also mit der u,w-Pattersonprojektion vereinbar. Damit ergibt sich zwingend folgende Besetzung:

8 Sb auf 8f mit $x = 0.005, z = 0.118;$

8 Sb auf 8f mit $x = 0.330, z = 0.033;$

4 S auf 4e mit $x = 0.0, z = 1/4;$

Da von allen speziellen Lagen lediglich die Lage 4e besetzt ist, und auf der b-Achse höchstens zwei Schwefel- und Kaliumatome übereinander Platz haben, die Lage 4e also höchstens zweimal besetzt werden kann, muß man weiter folgern, daß die restlichen 24 Schwefel- und 8 Kaliumatome auf allgemeine Lagen verteilt sind.

Die Strukturamplituden, die mit den gefundenen Antimon- und Schwefelparametern berechnet wurden, stimmten in ihrem Gang bereits recht gut mit den für die h0l-Schicht beobachteten F-Werten überein. Der konventionelle Zuverlässigkeitsindex betrug 0,38. Die grundsätzliche Richtigkeit des aus der Pattersonsummation abgeleiteten Modells schien damit gesichert und eine Fourierprojektion auf die x,z-Ebene sollte Aufschluß über die noch nicht bestimmten Atomlagen geben.

Abb. 11 zeigt die Fourierprojektion, die mit den 16 Antimon- und vier Schwefelatomen berechnet wurde. Man erkennt neben den Peaks der gesetzten Atome noch drei weitere Peaks in der asymmetrischen Einheit, deren Elektronendichte im Maximum über 30 relativen Einheiten liegt. Diese Peaks mit den Koordinaten

(1) $x = 0,03, \quad z = 0,04;$

(2) $x = 0,39, \quad z = 0,16;$

(3) $x = 0,23, \quad z = 0,125;$

wurden wegen ihrer Nachbarschaft zu den Antimonlagen vorläufig Schwefelatomen zugeordnet. Eine definitive Entscheidung zwischen Schwefel- und Kaliumatomen konnte auf dieser Stufe der Strukturbestimmung nicht getroffen werden, da S^{2-} - und K^+ -Ionen die gleiche Elektronenzahl besitzen und sich in Strukturfaktorrechnungen und Fourier-summationen erst bei verfeinerten Parametern signifikant unterscheiden.

Für die letzte noch fehlende Lage kommen zwei Peaks mit relativen Elektronendichten über 20 in Frage. Ein Peak hat die Koordinaten $x = 0,17, z = 0,215$. Der andere besitzt Koordinaten $x = 0,19, z = 0,07$. Er ließe sich allerdings auch durch Abbrucheffekte deuten, da er gerade im Schnittpunkt zweier Antimonabbruchwellen liegt.

Diese Auffassung wurde durch eine Fourierprojektion bestätigt, bei der die neu gewonnenen Parameter (1) mit (3) in die Rechnung miteinbezogen wurden. Ein $F_{\text{beob.}}/F_{\text{ber.}}$ -Vergleich hatte für dieses Modell bereits einen R-Wert von 0,29 ergeben.

In Abb. 12 ist diese Fourierprojektion dargestellt. Die noch fehlende allgemeine Lage, die vorläufig als Kaliumlage interpretiert wurde, wird nun eindeutig durch den Peak mit den Koordinaten

(4) $x = 0.16$, $z = 0.205$

in der asymmetrischen Einheit repräsentiert. Auch für die anderen Lagen wurden aus dieser Projektion durch graphische Profilanalyse verfeinerte Parameter bestimmt.

Damit erhielt man folgendes zweidimensionales Strukturmodell:

8 Sb I auf 8f mit $x = 0.008$, $z = 0.118$;

8 Sb II auf 8f mit $x = 0.328$, $z = 0.033$;

4 S auf 4e mit $x = 0.000$, $z = 0.250$;

8 S I auf 8f mit $x = 0.023$, $z = 0.033$;

8 S II auf 8f mit $x = 0.390$, $z = 0.128$;

8 S III auf 8f mit $x = 0.228$, $z = 0.128$;

8 K auf 8f mit $x = 0.158$, $z = 0.203$.

Dieses Modell ergab für die h0l-Schicht einen R-Wert von 0.24. Die Fourierprojektion, die mit diesen Parametern gerechnet wurde, unterschied sich von Abb. 12 nur noch dadurch, daß jetzt alle Schwefel- und Kaliumpeaks etwa gleiche Elektronendichtemaxima aufwiesen.

Zur vollständigen Strukturanalyse mußten noch die y-Parameter bestimmt werden. Dazu wurde wieder versucht, aus der 0kl-Pattersonprojektion die Antimonparameter und damit ein Phasierungsmodell für Fouriersynthesen zu gewinnen.

Gemäß Tab. 55a), Anhang S. 172 erzeugt jedes Atom in der Patterson-v,w-Projektion Peaks der Multiplizität 4 auf der Linie $w = 1/2$ mit den Koordinaten:

$2y, 1/2; \quad 1/2 + 2y, 1/2;$

$-2y, 1/2; \quad 1/2 - 2y, 1/2.$

v sei ein beliebiger Punkt der asymmetrischen Einheit auf der Linie $w = 1/2$ in der v,w-Pattersonprojektion. Die asymmetrische Einheit erstreckt sich dabei von $v=0$ bis $v=1/4$ (siehe Abb. 10). Unter Einschluß der trivialen Translationssymmetrie läßt sich dann das gesamte Peakmuster auf der Linie $w = 1/2$ durch die folgenden Gleichungen ausdrücken:

$$\begin{aligned} \text{I} \quad 2y &= \pm 1/2 n + v; & n &= 0, 1, 2, 3, \dots \\ y &= \pm 1/4 n + v/2; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{II} \quad 2y &= \pm 1/2 n - v; & n &= 0, 1, 2, 3, \dots \\ y &= \pm 1/4 n - v/2. \end{aligned}$$

Analoge Gleichungen wurden im Anhang S. 179 u. S. 180 für die u,w-Projektion aufge-



Abb. 11 $K_2Sb_4S_7$: Fourierprojektion auf die x,z -Ebene.
 Phasierung mit 16 Antimon- und 4 Schwefelatomen.
 Niveaulinien im Abstand von 20 rel. Einheiten
 (bei hohen Peaks sind die innersten Linien nicht eingezeichnet).

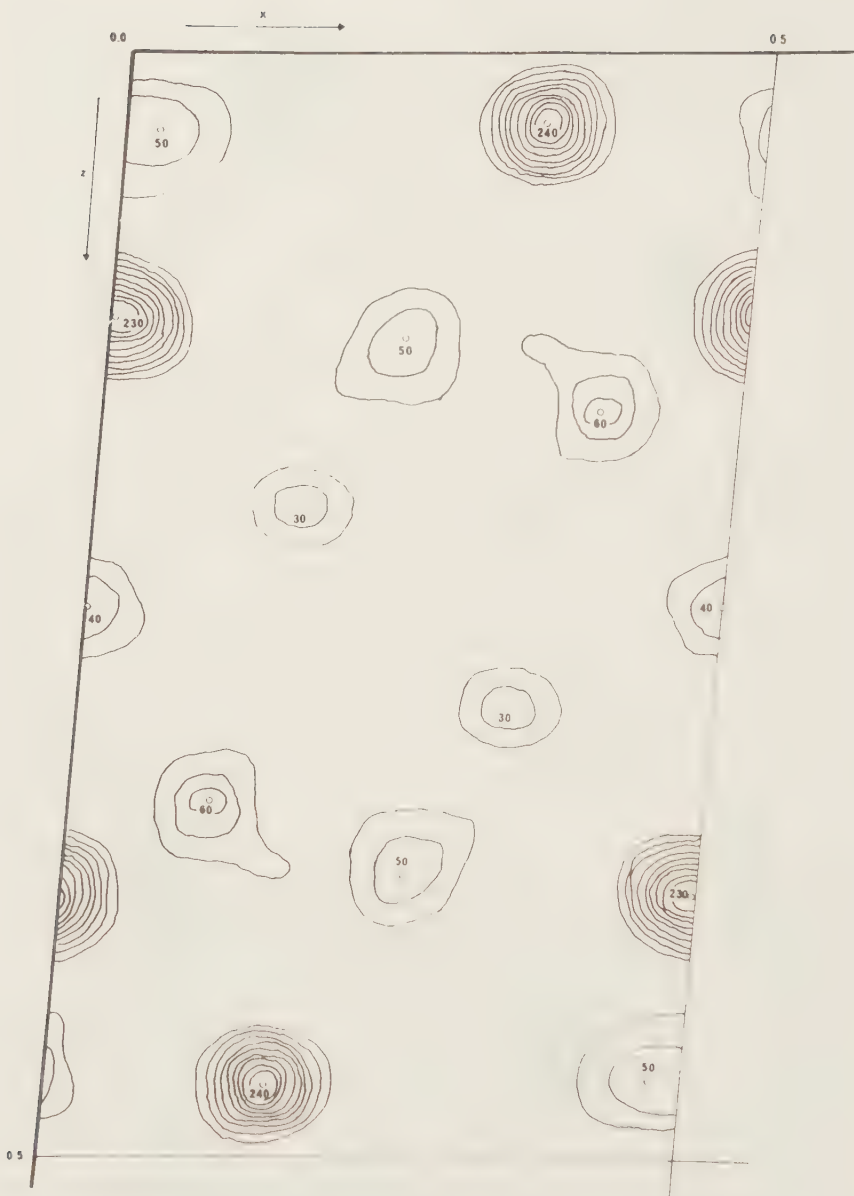


Abb. 12 $K_2Sb_4S_7$: Fourierprojektion auf die x,z -Ebene.
 Phasierung mit 16 Antimon- und 28 Schwefelatomen.
 Niveaulinien im Abstand von 20 rel. Einheiten
 (bei hohen Peaks sind die innersten Linien nicht eingezeichnet).

stellt. Die dort abgeleiteten Lösungen können übernommen werden:

$$\begin{aligned}
 y &= v/2 (\pm 0, 1, 2, 3, \dots); & y &= -v/2; \\
 y &= 1/2 + v/2; & y &= 1/2 - v/2; \\
 y &= 1/4 + v/2; & y &= -1/4 - v/2; \\
 y &= 1/4 + v/2 + 1/2; & y &= -1/4 - v/2 - 1/2;
 \end{aligned}$$

Auf Grund der Raumgruppensymmetrie sind die Punkte y, z und $1/2 + y, z$ äquivalent.

Damit erhält man für jeden Punkt v folgende vier unabhängige y -Koordinaten:

$$\begin{aligned}
 y &= +v/2; & y &= -v/2; \\
 y &= 1/4 + v/2; & y &= -1/4 - v/2.
 \end{aligned}$$

Da nun bekannt ist, daß kein z -Parameter einer achtzähligen Lage $1/4$ beträgt, läßt sich der Skalenfaktor für die v, w -Projektion in wohl guter Näherung zu 2.4×10^{-2} annehmen (siehe S. 33). Für die fraglichen Antimoninterkombinationen sind daher

Tabelle 15 Peakhöhen in der v, w -Projektion mit den Koordinaten $0 \leq v \leq 1/4$, $w = 1/2$

Koordinaten (in Hundertstel)	Peakhöhe	Koordinaten (in Hundertstel)	Peakhöhe
-4	150	20	180
-2	210	22	460
----- 0 ----- m	240	24	670
2	210	----- m	
4	150	26	670
6	120	28	460
8	130	.	
10	150	.	
12	120	.	
14	20		
.			
.			
.			

Peakhöhen von etwa $K \times 4 \times 48^2 = 220$ zu erwarten. Nach Tab. 15, in der alle Peakhöhen größer 0 mit Koordinaten $0 \leq v \leq 1/4$, $w = 1/2$ aufgeführt sind, kommen daher zwei Bereiche in Frage:

(1) $v = 0,21-0,25;$

(2) $v = 0,015-0,03$ ($v = 0,0-0,01$ ist auszuschließen, da $2y, 1/2$ und $-2y, 1/2$ an der Stelle $0, 1/2$ dann einen Peak von etwa 2×220 fordern würde. Aus diesem Grund ist ein v im Bereich $0,02-0,03$ am wahrscheinlichsten).

Es ist nun zu prüfen, welche Antimon-z-Parameter mit welchen y-Parametern vereinbar sind. Dazu dient die Kombination $2y, 2z$ (siehe Tab. 55 a, Anhang S. 172), die in der v,w-Projektion mit der Multiplizität 2, also mit einer Peakhöhe von etwa $220/2 = 110$, erfüllt sein muß.

Nach S. 41 lassen sich aus jedem v-Wert vier y-Parameter ableiten. Diese vier Parameter ergeben aber, jeweils mit demselben z kombiniert, symmetrieäquivalente $2y, 2z$ -Kombinationen (siehe Tab. 55 a):

$$\begin{array}{lll} y = v/2 & \longrightarrow & 2y = v, 2z; \\ y = -v/2 & \longrightarrow & 2y = -v, 2z; \\ y = 1/4 + v/2 & \longrightarrow & 2y = 1/2 + v, 2z; \\ y = -1/4 - v/2 & \longrightarrow & 2y = 1/2 - v, 2z. \end{array}$$

Es genügt daher, für jeden v-Wert die Kombination $v, 2z$ zu untersuchen, um entscheiden zu können, ob alle vom speziellen v-Wert abgeleiteten y-Parameter mit der Pattersonprojektion verträglich sind. Folgende Möglichkeiten sind zu diskutieren:

v	2z	relative Peakhöhen
0,0 -0,02	0,236 (= $2z_{SBI}$)	40-0
0,0 -0,02	0,066 (= $2z_{SBII}$)	190-180
0,21-0,25	0,236 (= $2z_{SBI}$)	20-260
0,21-0,25	0,066 (= $2z_{SBII}$)	0-0

Die y-Parameter des v-Bereichs 0,0-0,02 sind damit eindeutig SBII zuzuordnen, die y-Parameter des v-Bereichs 0,22-0,25 (diese Einschränkung wird durch die geringe Peakhöhe bei $v=0,21$, $2z=0,236$ gefordert) dem SBI.

Da von jedem v-Wert vier y-Parameter abgeleitet werden können, sind grundsätzlich 16 Verknüpfungen zu berücksichtigen und mit Hilfe der Interkombinationen (v,w), (b,c),

Tabelle 16 v,w-Kombinationen der aus einem v-Wert ableitbaren y-Parameter

	y_2, z_2	$-y_2, z_2$	$1/4+y_2, z_2$	$-1/4-y_2, z_2$
y_1, z_1	v, w	b, w	$-1/4+v, w$	$1/4+b, w$
$-y_1, z_1$	-b, w	-v, w	$-1/4-b, w$	$1/4-v, w$
$1/4+y_1, z_1$	$1/4+v, w$	$1/4+b, w$	v, w	$1/2+b, w$
$-1/4-y_1, z_1$	$-1/4-b, w$	$-1/4-v, w$	$-1/2-b, w$	-v, w

Erläuterung: $v = y_1 - y_2$; $w = z_1 - z_2$; $b = y_1 + y_2$.

$(v, 1/2 + c)$ und $(b, 1/2 + w)$ auf ihre Verträglichkeit mit der v,w-Pattersonprojektion zu untersuchen. In Tab. 16 sind die möglichen v,w-Kombinationen mit allgemeinen Koordinaten durchgeführt.

Mit $v(1) = 0,22 - 0,25 \longrightarrow y_1 = 0,11 - 0,125, z_1 = 0,118;$

$v(2) = 0,015 - 0,03 \longrightarrow y_2 = 0,008 - 0,015, z_2 = 0,033;$

erhält man:

$$y_1 - y_2 = v = 0,095 - 0,117;$$

$$z_1 - z_2 = w = 0,085;$$

$$y_1 + y_2 = b = 0,118 - 0,140;$$

$$z_1 + z_2 = c = 0,151.$$

Für Kombinationen der Tab. 16 müssen gemäß Tab. 55b, Anhang S. 173 Peakhöhen von etwa 220 gefordert werden.

Folgende Werte wurden gefunden:

$$\left. \begin{array}{l} v, w \\ -v, w \end{array} \right\} \quad \text{für } v = 0,095 : 220 \text{ (exakt Peakmitte)}$$

$$\left. \begin{array}{l} b, w \\ 1/2+b, w \end{array} \right\} \quad \text{max. 180 (Peakflanke)}$$

$$\left. \begin{array}{l} -1/4+v, w \\ 1/4-v, w \end{array} \right\} \quad \text{max. 180 (Peakflanke)}$$

$$\left. \begin{array}{l} 1/4+b, w \\ -1/4-b, w \end{array} \right\} \quad \text{max. 180 (Peakflanke)}$$

Mit hoher Wahrscheinlichkeit kommen daher nur die Kombinationen v, w und $-v, w$ für $v = 0,095$ in Frage. Ausschlaggebend sind weniger die gefundenen Peakhöhen, als die Tatsache, daß nur diese Kombination zu einem Peakmaximum führt.

Aus $v = 0,095$ folgt

$$y_1 \sim 0,11 \longrightarrow \text{Sb I} : y_1 = 0,11, \quad z_1 = 0,118$$

$$y_2 \sim 0,015 \longrightarrow \text{Sb II} : y_2 = 0,015, \quad z_2 = 0,033.$$

Mit diesen Parametern sind auch die Interkombinationen (b, c) , $(v, 1/2 + c)$, und $(b, 1/2 + w)$ sehr gut erfüllt.

Gemäß Tab. 16 sind mit diesen Parametern aber auch alle Kombinationen möglich, deren Verknüpfung zu Hauptdiagonalelementen in Tab. 16 führt:

(1)	0,11 ,0,118	(2)	-0,11 ,0,118
	0,015,0,033		-0,015,0,033
(3)	$1/4 + 0,11$,0,118	(4)	$-1/4 - 0,11$,0,118
	$1/4 + 0,015$,0,033		$-1/4 - 0,015$,0,033

Diese Koordinatenkombinationen sind auch in der y, z -Projektion des Kristallraums gleichwertig. Sie unterscheiden sich lediglich dadurch voneinander, daß der Ursprung jeweils in einem anderen Symmetriezentrum der Projektion liegt. Der Übergang von (1) nach (3) entspricht einer Verschiebung des Ursprungs von 0,0 nach $1/4, 0$, von (1) nach (2) einer Verschiebung von 0,0 nach $0, 1/2$.

Ein Vergleich von Spalte I und II in Tab. 17 zeigt, daß die Anwendung der Raumgruppensymmetrie auf einen Punkt $x, -y, z$ identisch ist mit der Translation jedes Punktes der achtzähligen Lage um $0, 0, 1/2$. Das Symmetriezentrum bleibt dabei erhalten. Analoges gilt für $x, 1/4+y, z$, solange man nur die y, z -Projektion in Betracht zieht. Eine Anwendung der Raumgruppensymmetrie auf diesen Punkt führt zu einer Besetzung, die identisch ist mit einer Verschiebung des Koordinatensystems um $1/4, 0$. Da das aber nur für die Projektion gilt, ist die Kombination (3) mit $1/4+0,11, 0,18; 1/4+0,015, 0,033$; eine echte Alternative. Die Kombination (2) dagegen ist der Kombination (1) äquivalent, die Kombination (4) der Kombination (3).

An den Symmetrieoperationen der Raumgruppe $C2/c$ (siehe Tab. 17) läßt sich noch eine grundsätzliche Schwierigkeit ablesen. In der y, z -Projektion ist die Kombination y, z nicht unterscheidbar von $1/2+y, z$. Die Raumgruppensymmetrie auf beide Punkte angewandt,

Tabelle 17 Beziehungen zwischen Besetzungen der Lage 8f (Raumgruppe C2/c) und Translation des Koordinatenursprungs

Symmetrieoperationen der Raumgruppe C2/c	Symmetrieoperationen angewandt auf d. Punkte	
	$x, y, z; +0, 0, 1/2$	$x, -y, z$
	I	II
X, Y, Z	$x, y, z + 1/2$	$x, -y, z$
-X, -Y, -Z	$-x, -y, -z + 1/2$	$-x, y, -z$
-X, Y, $1/2 - Z$	$-x, y, -z$	$-x, -y, 1/2 - z$
X, -Y, $1/2 + Z$	$x, -y, z$	$x, y, 1/2 + z$
$1/2 + X, 1/2 + Y, Z$	$1/2 + x, 1/2 + y, z + 1/2$	$1/2 + x, 1/2 - y, z$
$1/2 - X, 1/2 - Y, -Z$	$1/2 - x, 1/2 - y, -z + 1/2$	$1/2 - x, 1/2 + y, -z$
$1/2 - X, 1/2 + Y, 1/2 - Z$	$1/2 - x, 1/2 + y, -z$	$1/2 - x, 1/2 - y, 1/2 - z$
$1/2 + X, 1/2 - Y, 1/2 + Z$	$1/2 + x, 1/2 - y, z$	$1/2 + x, 1/2 + y, 1/2 + z$
Symmetrieoperationen der Raumgruppe C2/c	Symmetrieoperationen angewandt auf d. Punkte	
	$x, y, z; +0, 1/4, 0$	$x, 1/4 + y, z$
	III	IV
X, Y, Z	$x, y + 1/4, z$	$x, y + 1/4, z$
-X, -Y, -Z	$-x, -y + 1/4, -z$	$-x, -y - 1/4, -z$
-X, Y, $1/2 - Z$	$-x, y + 1/4, 1/2 - z$	$-x, y + 1/4, 1/2 - z$
X, -Y, $1/2 + Z$	$x, -y + 1/4, 1/2 + z$	$x, -y - 1/4, 1/2 + z$
$1/2 + X, 1/2 + Y, Z$	$1/2 + x, y - 1/4, z$	$1/2 + x, y - 1/4, z$
$1/2 - X, 1/2 - Y, -Z$	$1/2 - x, -y - 1/4, -z$	$1/2 - x, -y + 1/4, -z$
$1/2 - X, 1/2 + Y, 1/2 - Z$	$1/2 - x, y - 1/4, 1/2 - z$	$1/2 - x, y - 1/4, 1/2 - z$
$1/2 + X, 1/2 - Y, 1/2 + Z$	$1/2 + x, -y - 1/4, 1/2 + z$	$1/2 + x, -y + 1/4, 1/2 + z$

ergibt eine identische Punkteverteilung. Allein mit der Information, die eine x,z- und eine y,z-Projektion über die Lageparameter der Atome liefert, ist die vollständige dreidimensionale Struktur daher noch nicht bestimmt. Eine Ableitung, wie sie in Tab. 17 für die Punkte 0,0,1/2 und 0,1/4,0 durchgeführt wurde, ergibt, daß die Anwendung der Raumgruppensymmetrie auf x,1/2+y,z einer Verschiebung des Koordinatenursprungs in das Symmetriezentrum 0,1/2,0 entspricht. Wenn der Ursprung aber einmal festgelegt wird, indem z.B. eine Antimonlage entweder mit den Koordinaten x,y,z oder mit x,1/2+y,z definiert wird, dann besteht für die y-Parameter der übrigen Lagen keine Wahlfreiheit mehr. Räumliche Überlegungen und Rechnungen mit höheren Schichtlinien müssen entscheiden, ob die der y,z-Projektion entnommenen y-Parameter oder die um 1/2 erhöhten Werte zutreffen. Die räumlichen Überlegungen wurden durch ein Strukturmodell erleichtert, bei dem die "Atome", durch Kugeln repräsentiert, in Richtung der b-Achse auf Stäben frei beweglich waren. Die Stäbe waren an den bereits bekannten x,z-Positionen senkrecht in eine Grundfläche eingelassen, die die a,c-Ebene darstellte.

Das Modell deckte Kriterien auf für weitere Einschränkungen bei der Wahl der möglichen Antimon-y-Parameter. Jeweils zwei Antimonatome kommen sich in der a,c-Projektion sehr nahe. Es sind dies die Paare

- (1) SbII mit $x = 0.672$, $y, z = 0.467$ ($-x, y, 1/2 - z$) und
 (2) SbII mit $x = 0.828$, $1/2 - y, z = 0.533$ ($1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z$)

sowie

- (1) SbII mit $x = 0.672, y, z = 0.467$ ($-x, y, 1/2 - z$) und
 (3) SbI mit $x = 0.492, 1/2 + y, z = 0.382$ ($1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$).

Der Abstand (1) - (2) beträgt in der a,c-Projektion $1,9 \text{ \AA}$, der Abstand (1) - (3) $2,25 \text{ \AA}$. Da ein Sb-Sb-Abstand von $2,91 \text{ \AA}$ (kürzester Abstand im metallischen Sb) nicht unterschritten werden darf, sind demnach für die Differenz der y-Parameter von (1) und (2) nur Werte $\geq 0,28$ zulässig, für (1) und (3) nur Werte $\geq 0,23$.

Untersuchen wir daraufhin die übriggebliebenen unabhängigen Antimonkombinationen:

(1)				(1a)			
SbI	0.008	0.11	0.118	0.008	0.11	0.118	
SbII	0.328	0.015	0.033	0.328	$1/2 + 0.015$	0.033	
(3)				(3a)			
SbI	0.008	$1/4 + 0.11$	0.118	0.008	$1/4 + 0.11$	0.118	
SbII	0.328	$1/4 + 0.015$	0.033	0.328	$3/4 + 0.015$	0.033	

Die Kombinationen (3) und (3a) müssen ausscheiden, da sich die SbII-Atome mit $y = 0.265$ und $y' = 1/2 - y = 0.235$, bzw. $y = 0.765$ und $y' = -0.265$ zu nahe kommen. Kombination (1a) scheidet aus, weil SbI mit $y' = 1/2 + y = 0.61$ und SbII mit $y = 0.515$ (vergleiche (1) - (3), S. 46) einen viel zu geringen Abstand aufweisen.

Durch Einbeziehen dieser geometrischen Kriterien lassen sich daher die Patterson-Lösungen für die Antimon-Parameter auf eine einzig mögliche Kombination reduzieren:

SbI : $x = 0.008$ $y = 0.11$ $z = 0.118$;

SbII : $x = 0.328$ $y = 0.015$ $z = 0.033$.

Für die 0kl-Schicht betrug der konventionelle Richtigkeitsquotient für diese Kombination zwar nur 0.47. Die Fourier-Projektion, die mit diesem Modell gerechnet wurde und in Abb. 13 dargestellt ist, war jedoch bereits so gut aufgelöst, daß die y-Parameter der anderen Atome annähernd bestimmt werden konnten. Man findet:

S	auf 4e	mit	$y = (1/2 +)$	0.48,	$z = 0.250$;
8 SI			$y =$	"	0.18, $z = 0.033$;
8 SII			$y =$	"	0.37, $z = 0.158$;
8 SIII			$y =$	"	0.26, $z = 0.128$;
8 K			$y =$	"	0.12, $z = 0.203$.

Für die y-Parameter der Antimonatome ergaben sich verbesserte Werte:

$y_{\text{SbI}} = 0.125$;

$y_{\text{SbII}} = 0.020$;

Der R-Wert für die 0kl-Schicht errechnete sich mit diesen Parametern zu 0.27. Durch räumliche Überlegungen an Hand des Modells konnten nun die endgültigen y-Parameter der Schwefel- und Kaliumatome festgelegt werden. Abstandsberechnungen ergaben außerdem eindeutig, daß nur die bisher bereits als Kaliumlage bezeichnete Lage für Kaliumatome in Frage kam. Durch Strukturfaktorrechnungen mit den 1kl, 2kl und 3kl-Weissenbergschichten wurden schließlich das folgende dreidimensionale Strukturmodell bewiesen:

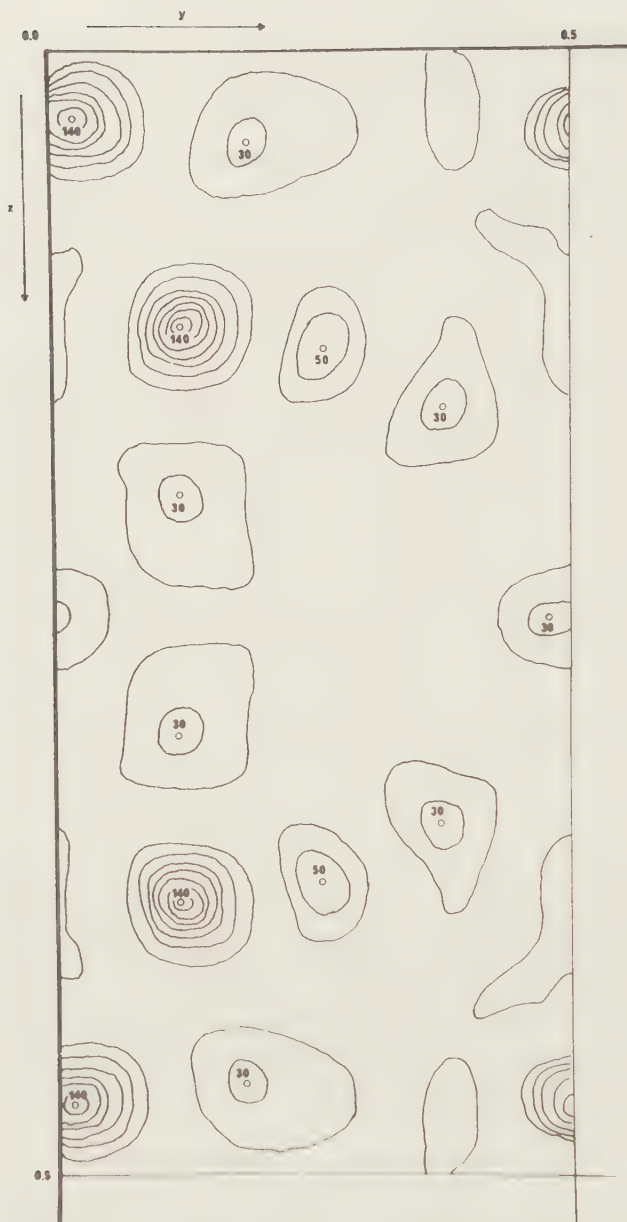


Abb. 13 $K_2Sb_4S_7$: Fourierprojektion auf die y,z-Ebene.
Phasierung mit 16 Antimonatomen.
Niveaulinien im Abstand von 20 rel. Einheiten.

8 SbI	auf 8f mit	$x = 0,008,$	$y = 0,125,$	$z = 0,118$
8 SbII	auf 8f mit	$x = 0,328,$	$y = 0,020,$	$z = 0,033$
4 S	auf 4e mit	$x = 0,000,$	$y = 0,980,$	$z = 0,250$
8 SI	auf 8f mit	$x = 0,023,$	$y = 0,680,$	$z = 0,033$
8 SII	auf 8f mit	$x = 0,390,$	$y = 0,870,$	$z = 0,158$
8 SIII	auf 8f mit	$x = 0,228,$	$y = 0,260,$	$z = 0,128$
8 K	auf 8f mit	$x = 0,158,$	$y = 0,620,$	$z = 0,203$

Die R-Werte lagen zwischen 0.28 und 0.31. Setzte man für die einzelnen Atome jeweils um $1/2$ veränderte y-Parameter ein, wurden die R-Werte signifikant schlechter.

c) Verfeinerung der Atomparameter

Bevor eine Parameterverfeinerung versucht wurde, wurden die Weissenbergintensitäten einer Absorptionskorrektur unterworfen. Die Kristallgestalt wurde als annähernd kugelförmig betrachtet mit einem Radius von $r = 0.05$ mm.

Mit den in International Tables, Vol. III, S. 162 (9) tabellierten Massenschwächungskoeffizienten für Sb, K und S ergab sich bei Verwendung von $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ein μ_{XR} von 3.9. Für die Reflexe der h0l-Präzessionsaufnahme, die mit Molybdänstrahlung gewonnen worden war, konnte auf eine Absorptionskorrektur verzichtet werden.

Nach drei Least-squares-Zyklen (Programmsystem von G. Huttner (10)) über alle 775 Reflexe konvergierte das Strukturmodell bei einem R-Wert von 0.12. Die Schichten wurden dabei einzeln skaliert. Auf eine weitere Verfeinerung mit Temperaturfaktoren wurde verzichtet, nachdem versuchsweises Einführen von isotropen Temperaturfaktoren zwar den R-Wert senkte, die Lageparameter jedoch im wesentlichen unverändert blieben. Ein realer physikalischer Aussagewert darf den Temperaturfaktoren bei den vorliegenden Umständen - schichtweise Skalierung und nur grob angenäherte Absorptionskorrektur - ohnehin nicht beigegeben werden. Die verfeinerten Parameter sind in Tab. 18 aufgeführt. Die Koordinaten des bei der Verfeinerung gewählten Repräsentanten der Sb(II)-Lage sind durch die Raumgruppensymmetrieoperation $1/2-X, 1/2+Y, 1/2-Z$ mit den aus den Pattersonprojektionen abgeleiteten Sb(II)-Parametern verknüpft. In Tab. 71 des Anhangs E. 3 sind beobachtete und berechnete Strukturfaktoren einander gegenübergestellt.

Tabelle 18 Die kristallographischen Daten und verfeinerten Strukturparameter des $K_2Sb_4S_7$

Monoklin	$a = 10,13 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$\beta = 95,1 \pm 0,15^\circ$
	$b = 7,95 \pm 0,02 \text{ \AA}$	
	$c = 17,63 \pm 0,03 \text{ \AA}$	
	$V_{EZ} = 1414,1 \text{ \AA}^3$	$z = 4$
	$d_{r0} = 3,71 \text{ g/cm}^3$	$d_{exp} = 3,60 \text{ g/cm}^3$
Raumgruppe	$C2/c - C_{2h}^6$	
Atomlagen	8 Sb(I) in 8(f)	0,0072 0,1241 0,1193
	8 Sb(II) in 8(f)	0,1714 0,5249 0,4678
	8 S(I) in 8(f)	0,0236 0,7031 0,0393
	8 S(II) in 8(f)	0,3857 0,8732 0,1555
	8 S(III) in 8(f)	0,2273 0,2520 0,1289
	4 S(IV) in 4(e)	0,0000 0,9932 0,2500
	8 K in 8(f)	0,1589 0,6157 0,2048

Zuverlässigkeitsindex über 775 Reflexe: 0,121

d) Beschreibung und Diskussion der Struktur des $K_2Sb_4S_7$

Aus den Lageparametern der Tab. 18 ergibt sich, daß die Antimonatome der beiden achtzähligen Lagen unterschiedlich koordiniert sind. Die Sb(I)-Atome sind von drei Schwefelatomen im Abstand von $2,44 \text{ \AA}$, $2,45 \text{ \AA}$ und $2,53 \text{ \AA}$ umgeben. Das Antimon nimmt dabei die Spitze einer leicht verzerrten Pyramide ein. Das Koordinationspolyeder ist in Abb. 14 dargestellt. Die Sb(II)-Atome haben vier nächste Schwefelnachbarn

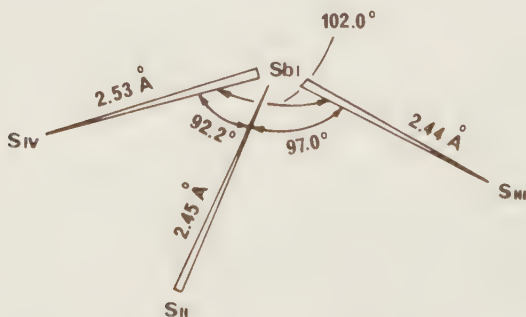


Abb. 14 $K_2Sb_4S_7$: Schematische Darstellung des Sb(I)-Koordinationspolyeders.

im Abstand von 2,74 Å, 2,73 Å, 2,51 Å und 2,43 Å. Die Anordnung der vier Schwefel-
atome entspricht einer ψ -trigonal-bipyramidalen Koordination des Antimons. Die
beiden langen Sb-S-Abstände stellen dabei die axialen Bindungen dar, die kurzen Ab-
stände die äquatorialen Bindungen. In Abb. 15 ist das Koordinationspolyeder schema-
tisch gezeichnet.

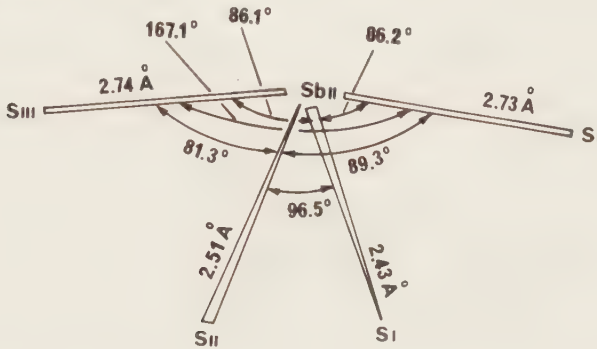


Abb. 15 $K_2Sb_4S_7$: Schematische Darstellung des Sb(II)-Koordinationspolyeders.

Die Antimonkoordinationspolyeder sind über gemeinsame Ecken so miteinander ver-
knüpft, daß spiralig angeordnete Sb-S-Kettenelemente entstehen, die kanalartige Hohl-
räume umschließen (Abb. 16). Die Kettenelemente sind untereinander sowohl über ge-
meinsame Ecken der $Sb(I)S_3$ -Baueinheiten, als auch über gemeinsame Kanten der
 $Sb(II)S_4$ -Einheiten zu einem räumlichen Verband vernetzt (Abb. 17). Die beschriebenen
Kanäle verlaufen parallel zur b-Achse des Kristalls.

In diesen Kanälen sind die Kaliumionen lokalisiert. Die Kaliumionen haben acht nächste
Schwefelnachbarn. Das Koordinationspolyeder ist in Abb. 16 ebenfalls dargestellt. Die
Atomabstände finden sich in Tab. 19.

Jedes Schwefelatom ist an zwei Antimonatome gebunden. Die Bindungslängen und
-winkel sowie die Abstände innerhalb der näheren Koordinationssphäre der Schwefel-
atome sind in Tab. 19 aufgeführt.

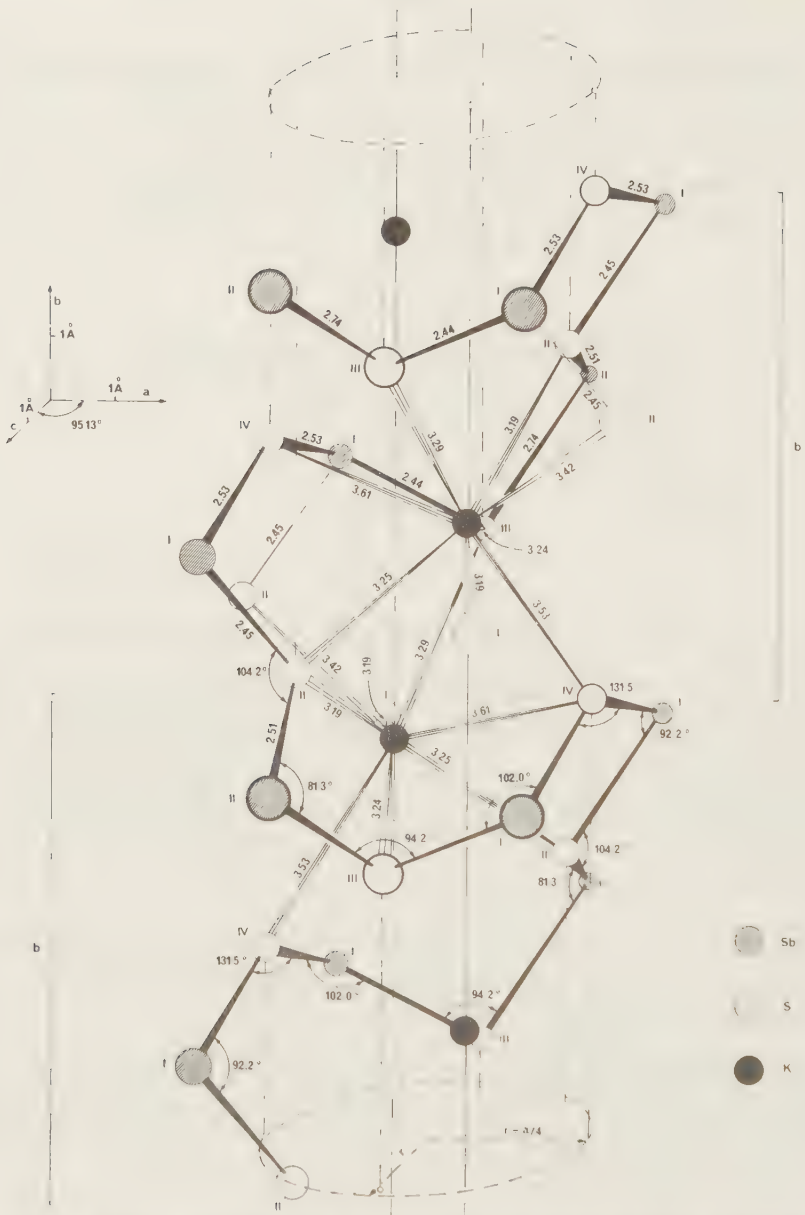


Abb. 16 $K_2Sb_4S_7$: Perspektivische Darstellung eines durch die spiralg angeordneten $Sb-S$ -Ketten (ausgefüllte Pfeile) gebildeten Hohlraumes. Jeweils sechs zur Kette gehörende Schwefelatome und zwei nicht zur Kette gehörende Schwefelatome (nicht ausgefüllte Pfeile mit bzw. ohne Mittelstrich) bilden die Koordinationspolyeder der Kaliumionen, die über gemeinsame Flächen verknüpft sind.

Bindungsabstände und -winkel und nähere Koordinationssphäre der Antimonatome

Sb(I) —S(II)	2,45
—S(III)	2,44
—S(IV)	2,53
S(IV)—Sb(I)—S(III)	102,0°
S(IV)—Sb(I)—S(II)	92,2°
S(II)—Sb(I)—S(III)	97,0°
Sb(II)—S(III)	2,74
—S(II)	2,51
—S(I)	2,73; 2,43
S(III)—Sb(II)—S(I)	167,1°; 86,1°
S(I)—Sb(II)—S(I)	86,2°
S(II)—Sb(II)—S(I)	89,3°; 96,5°
S(II)—Sb(II)—S(III)	81,3°
Sb(I) —Sb(I)	4,64; 4,62
—Sb(II)	3,81; 3,91; 4,30
—K	4,53; 4,42; 4,38
Sb(II)—Sb(II)	3,77; 4,76; 4,04
—K	4,68; 4,34; 4,38; 4,87

Koordinationsphäre der Kaliumatome

K —S(I)	3,19
—S(II)	3,25; 3,19; 3,42
—S(III)	3,24; 3,29
—S(IV)	3,61; 3,53

Bindungsabstände und -winkel und nähere Koordinationssphäre der Schwefelatome

S(I) —Sb(II)	2,43; 2,73
Sb(II)—S(I)—Sb(II)	93,8°
S(II) —Sb(I)	2,45
—Sb(II)	2,51
Sb(I)—S(II)—Sb(II)	104,2°
S(III) —Sb(I)	2,44
—Sb(II)	2,74
Sb(I)—S(III)—Sb(II)	94,2°
S(IV) —Sb(I)	2,53 (2)
Sb(I)—S(IV)—Sb(I)	131,5°
S(I) —Sb(I)	3,64; 3,11
—Sb(II)	4,02
—K	3,19
—S(I)	3,53
—S(II)	4,26; 3,68
—S(III)	4,36; 3,75
—S(IV)	4,40
S(II) —Sb(I)	4,32; 4,48
—K	3,25; 3,19; 3,42
—S(II)	3,88
—S(III)	3,43; 4,18
—S(IV)	3,59; 4,49
S(III) —Sb(II)	3,35; 4,76
—K	3,24; 3,29
—S(III)	4,61
—S(IV)	3,85; 3,87
S(IV) —K	3,61 (2); 3,53 (2)
—S(I)	4,40 (2)
—S(II)	3,59 (2); 4,49 (2)
—S(III)	3,85 (2); 3,87 (2)

Tabelle 19

Interatomare Abstände
(in Å) und Winkel (in Grad)
in der Struktur des $K_2Sb_4S_7$

Die Beschreibung des Sb(II)S_4 -Koordinationspolyeders als ψ -trigonale Bipyramide setzt voraus, daß ein freies Elektronenpaar des Antimons die dritte Koordinationsstelle in der Äquatorebene einnimmt. Bei konsequenter Einbeziehung freier Elektronenpaare in die Koordinationssphäre muß man die trigonal-pyramidale Sb(II)S_3 -Baueinheit als ψ -Tetraeder bezeichnen. Man folgt mit dieser Betrachtungsweise den Vorstellungen von Gillespie und Nyholm (11) und ihrer Theorie der Elektronenpaarabstoßung.

Gegen diese Theorie sind von bindungstheoretischer Seite viele Einwände vorgebracht worden, die sich insbesondere auf ihr Versagen bei manchen AB_6 -Verbindungen beziehen, bei denen A sieben Elektronenpaare besitzt (12). Nach Gillespie-Nyholm sollte das Zentralatom in diesen Verbindungen einen Polyeder mit sieben Koordinationsstellen ausbilden, während man nach (12) beispielsweise in den Hexahalogenokomplexen der Elemente der VI. Gruppe oktaedrische Koordination findet. In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, daß der bei einer kritischen Betrachtung der Elektronenpaarabstoßungstheorie oft angeführte Fall des XeF_6 noch nicht abschließend beurteilt werden kann. Nach neuen Untersuchungen wird von W.H.E. Schwarz (13) angenommen, daß XeF_6 in der Gasphase zwar prinzipiell O_h -Symmetrie besitzt, aber extrem große Deformationsschwingungen in Richtung auf die von der Elektronenpaarabstoßungstheorie postulierte Geometrie erleidet.

Bei allen theoretischen Bedenken läßt sich jedoch nicht bestreiten, daß das Gillespie-Nyholm-Konzept bei zahlreichen Strukturen ein wertvolles Ordnungsprinzip darstellt. Die plausible Annahme, daß freie Elektronenpaare mit diffuser Ladungswolke stärkere Abstoßungskräfte auf andere Elektronenpaare ausüben, als bindende Elektronenpaare untereinander, macht zudem die typischen Verzerrungen der beobachteten Koordinationspolyeder verständlich. So liegt im $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ der Winkel zwischen den beiden äquatorialen Sb-S-Bindungen im Sb(II)S_4 -Polyeder mit 96.5° weit unter dem Winkel von 120° bei einer nicht verzerrten Bipyramide. Die beiden axialen Sb-S-Bindungen sind, wie Abb. 15 zeigt, ebenfalls signifikant aus der Pyramidenachse herausgedrängt und zu den äquatorialen Sb-S-Bindungen hingeneigt. Auch die Abweichungen der Bindungswinkel im Sb(II)S_3 - ψ -Tetraeder vom idealen Tetraederwinkel lassen sich qualitativ durch den stereochemischen Einfluß des freien Elektronenpaares erklären.

Weniger einsichtig sind die beträchtlichen Unterschiede in den Längen der axialen ($2.73 \text{ \AA}$ und $2.74 \text{ \AA}$) und äquatorialen ($2.43 \text{ \AA}$ und $2.51 \text{ \AA}$) Sb-S-Bindungen, obgleich auch sie durchaus typisch für ψ -trigonale Bipyramiden sind und gewöhnlich ebenfalls durch

den Einfluß des freien Elektronenpaares gedeutet werden. Daß im Durchschnitt die Sb-S-Bindungen im Sb(II)S_4 -Polyeder größer sein sollten als im Sb(I)S_3 -Polyeder, läßt sich verstehen, wenn man davon ausgeht, daß die negative Ladung des Sb-S-Verbandes formal an den Sb(II)-Atomen lokalisiert ist. Die äquatorialen Bindungen und die Sb-S-Bindungen des Sb(I)S_3 -Polyeders haben Längen, wie man sie für kovalente Sb-S-Einfachbindungen erwartet. Nach Pauling (14) erhält man durch Addition der Tetraeder-radien als Anhaltswert für eine solche kovalente Sb-S-Bindung $2.40 \text{ \AA}$. S. Sčavničar (15) errechnet dafür aus experimentellen Strukturdaten $2.48 \text{ \AA}$. Insgesamt liegen die Sb-S-Bindungen etwa in dem Bereich, der auch im Sb_2S_3 gefunden wird. Die neue Verfeinerung der Antimonitstruktur durch Bayliss und Nowacki (16) ergab Werte zwischen $2.455 \text{ \AA}$ und $2.854 \text{ \AA}$. Auf die Bindungsverhältnisse im Sb_2S_3 wird in der abschließenden Diskussion auf S. 117 eingegangen.

Die Aufgliederung des Sb-S-Verbandes in die beschriebenen Koordinationspolyeder führt zu einer anschaulichen Ordnung in der komplizierten Gerüststruktur des $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$. Daß dieses Gillespie-Nyholm-Konzept für Antimonverbindungen über den Einzelfall hinaus sinnvoll ist, wird bei der Diskussion der anderen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Thioantimonite aufgezeigt werden. Besonders überzeugend aber läßt sich die Gültigkeit dieses Konzeptes am Vergleich mit den Antimon-Fluor-Verbindungen demonstrieren. In diesen Verbindungen, die gerade in jüngster Zeit in Hinblick auf die stereochemische Bedeutung des freien Elektronenpaares am Antimon untersucht wurden, herrschen dieselben Bauprinzipien, wie in den untersuchten Antimon-Schwefel-Verbindungen. Auf diese Aspekte wird ebenfalls in der abschließenden Diskussion auf S. 117 näher eingegangen.

Auffallend an der Struktur des $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ sind die Kanäle, die das Sb-S-Gerüst parallel zur kristallographischen b-Achse durchziehen. Bei der unsymmetrischen Struktur des Sb-S-Verbandes ist es erstaunlich, daß die Schwefelatome, die die Innenwände der Kanäle bilden, nahezu exakt auf dem Mantel eines regulären Zylinders liegen. In Abb. 16 ist dies durch die Durchstoßpunkte der gestrichelten Linien auf der Boden- und Deckeilellipse des Zylinders veranschaulicht. Die Kaliumionen, die in den Kanälen "Zick-Zack"-Ketten mit der Periode $2 \times b/2$ bilden, sind jeweils an sechs Schwefelatome der Röhrenwand koordiniert. Die Abstände liegen zwischen $3.19 \text{ \AA}$ und $3.61 \text{ \AA}$. Die starke Streuung in den Abständen ist bedingt durch die "Zick-Zack"-Anordnung der Kaliumionen, die sich dadurch abwechselnd gegenüberliegenden Seiten des Zylinders nähern. Zwei weitere

Schwefelatome außerhalb der Röhren im Abstand von $3,19 \text{ \AA}$ und $3,42 \text{ \AA}$ vervollständigen den Koordinationspolyeder der Kaliumionen. Bei rein ionogener Bindung und optimalem Kontakt darf man für den kürzest möglichen K^+-S^{2-} -Abstand etwa $3,13 \text{ \AA}$ ansetzen, ein Wert, den man im später (S. 134 f) diskutierten K_3SbS_4 findet. Da von den acht K-S-Abständen im $K_2Sb_4S_7$ allein fünf Abstände im Bereich von $3,19 \text{ \AA}$ bis $3,29 \text{ \AA}$ liegen, ist die in den Röhren verwirklichte Koordination für die Kaliumionen energetisch wohl sehr günstig. Ionenaustauschversuche, die ja bei einer Gerüststruktur naheliegen und noch durchgeführt werden sollen, dürften bei den kompakten Kalium-Schwefel-Koordinationspolyedern deshalb keinen Erfolg haben.

C.3.2 Die Struktur des $KSbS_2$

a) Aufnahmemethoden und Bestimmung der Gitterkonstanten und der Raumgruppe

Für die röntgenographischen Untersuchungen wurde ein Kristall mit sehr gut ausgebildeten Flächen ausgewählt und in einem Markröhrchen eingeschmolzen. Er wies einen annähernd plättchenförmigen Habitus auf und war etwa $0,07 \text{ mm}$ dick, $0,2 \text{ mm}$ lang und $0,15 \text{ mm}$ breit. In einer integrierenden Precession-Kammer wurde der optisch vorjustierte Kristall mit Hilfe der (010)-Fläche so orientiert, daß der Röntgenstrahl parallel zur kristallographischen b -Achse einfiel. Über Justieraufnahmen wurde die c^* -Achse mit der apparativen Spindelachse zur Deckung gebracht. Nach Aufnahme des $h0l$ -Äquators ermöglichte diese Orientierung die Einstellung der $0kl$ -Schicht durch Drehen der Spindelachse um 90° .

Von beiden Äquatoren wurden mit MoK_{α} -Strahlung und einem Präzessionswinkel von $\mu = 30^\circ$ jeweils drei unterschiedlich belichtete Aufnahmen mit integrierten Reflexen erstellt. Die Auswertung der Intensitäten erfolgte mit einem Mikrodensitometer. Die reziproken Gittertranslationen a^* , b^* , c^* , und der Winkel β^* wurden durch Messen der Abstände zwischen den Achsreflexen und durch Messen des Winkels zwischen a^* - und c^* -Achse gemäß Anhang S. 158 bestimmt.

Zur Ermittlung der Raumgruppe wurden von beiden Projektionen noch höhere Schichtlinien aufgenommen. Das reziproke Gitter, das sich daraus ergab, zeigte die Laue-Symmetrie $2/m$. Die beobachteten systematischen Auslöschungen - Reflexe hkl nur vorhanden für $h+k=2n$, Reflexe $h0l$ nur für $l=2n$ - waren wie im Falle des $K_2Sb_4S_7$ mit den beiden Raumgruppen $C2/c$ und Cc vereinbar. Die Strukturbestimmung führte

im Einklang mit morphologischen Betrachtungen zur Raumgruppe $C2/c$.

Zur Gewinnung dreidimensionaler Daten wurde der Kristall auf ein Siemens-Vierkreisdiffraktometer umgesetzt. Zuvor war er, ausgehend von der $h0l$ -Projektion, in der Precession-Kammer so orientiert worden, daß die kristallographische c -Achse mit der Goniometerkopf- und Spindelachse zusammenfiel. Dazu mußte ein senkrecht stehender Winkelschlitten des Goniometerkopfes um $90^\circ - \beta^* = 31,6^\circ$ so verstellt werden, daß die a^* -Achse auf der Spindelachse senkrecht stand, die Orientierung der b -Achse aber erhalten blieb.

Mit MoK_α -Strahlung wurden etwa 2100 symmetrieunabhängige Reflexe vermessen. Aus den Winkelkoordinaten von 40 Reflexen mittlerer Intensität konnten, wie im Anhang S. 159 beschrieben, verfeinerte Gitterparameter gewonnen werden. Sie sind in Tab. 20 aufgeführt.

Tabelle 20 Kristallographische Daten des $KSbS_2$

Monoklin;	$a = 8,75 \pm 0,01 \text{ \AA};$	
	$b = 8,98 \pm 0,01 \text{ \AA};$	$\beta = 121,6 \pm 0,1;$
	$c = 6,84 \pm 0,01 \text{ \AA};$	
$V_{EZ} = 457,8 \text{ \AA}^3;$	$z = 4;$	
$d_{r\ddot{o}} = 3,26 \text{ g/cm}^3;$	$d_{exp} = 3,19 \text{ g/cm}^3;$	
Interferenzbedingungen:		
Reflexe nur vorhanden für		
	$hkl: h+k = 2n;$	
	$h0l: l = 2n; (h = 2n);$	
	$0k0: (k = 2n);$	
Raumgruppe: $C2/c - C_{2h}^6$.		

b) Herleitung der Atomparameter

Zur Strukturaufklärung wurden mit den Intensitätsdaten der h0l- und 0kl-Precession-aufnahmen Pattersonprojektionen auf die u,w- und v,w-Ebene gerechnet. Die beiden Projektionen sind in den Abb. 18 u. 19 dargestellt. Zu ihrer Deutung muß auf die Ableitungen des Anhangs E.2 (S. 165) und auf die Ausführungen zur Lösung der $K_2Sb_4S_7$ -Struktur zurückgegriffen werden.

In der Raumgruppe C2/c sind alle vierzähligen Lagen speziell. Mit der experimentell bestimmten Dichte errechnen sich vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Daher können die Antimon- und Kaliumatome nur die vierzähligen Lagen besetzen. Die Kombinationen dieser speziellen Koordinaten müssen sich dann in charakteristischen, von der ebenfalls möglichen Raumgruppe Cc unterscheidbaren Pattersonbildern niederschlagen.

Die Pattersonprojektionen wurden zunächst nach den Regeln von S. 28 skaliert. Für die h0l-Projektion erhält man bei einer beobachteten Ursprungspeakhöhe von 290 den Skalenfaktor

$$K = \frac{290}{4x18^2 + 4x48^2 + 8x18^2} = 2,2 \cdot 10^{-2}$$

Gemäß S. 177 (Anhang) ist jedoch in der u,w-Projektion mit einem zusätzlichen Nullpunktsvektor der Multiplizität 8 zu rechnen, wenn paarweise die Lagen 4a/4b oder 4c/4d oder 4e/4e besetzt sind. Der Skalenfaktor beträgt dann

$$K' = \frac{290}{4x18^2 + 4x48^2 + 8x18^2 + 8x18x48} = 1,4 \cdot 10^{-2}$$

Entsprechend erhält man für die v,w-Projektion bei einer beobachteten Nullpunkts Höhe von 1100 die Skalenfaktoren

$$K = \frac{1100}{4x18^2 + 4x48^2 + 8x18^2} = 8,3 \cdot 10^{-2}$$

bzw.

$$K' = \frac{1100}{4x18^2 + 4x48^2 + 8x18^2 + 8x18x48} = 5,4 \cdot 10^{-2}.$$

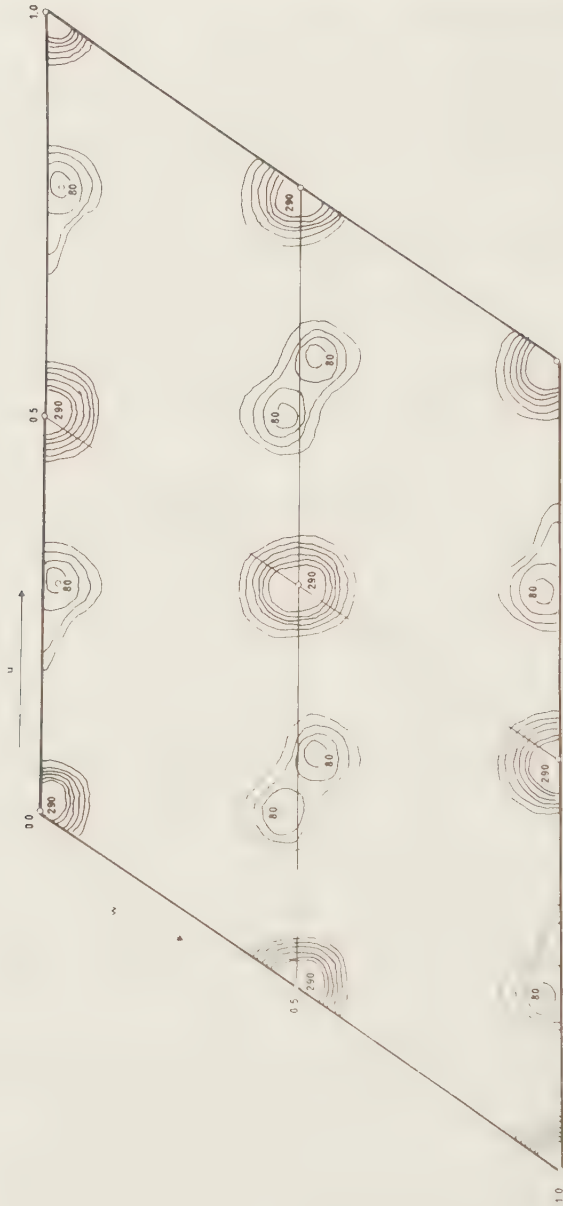


Abb. 18 KSHS₂: Pattersonprojektion auf die u,w-Ebene. Niveaulinien im Abstand von 20 rel. Einheiten
(bei hohen Peaks sind die innersten Linien nicht eingezeichnet).

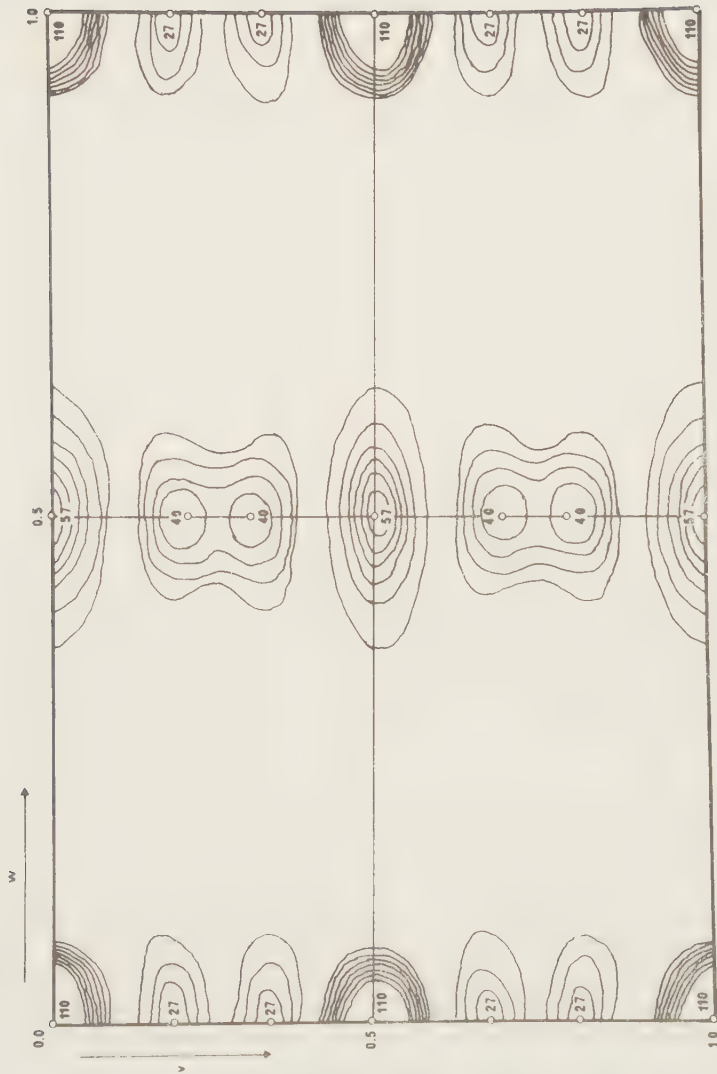


Abb. 19 KSbS₂: Pattersonprojektion auf die v,w-Ebene. Niveaulinien im Abstand von 10 rel. Einheiten
(bei hohen Peaks sind die innersten Linien nicht eingezeichnet).

Die Kombination $4e/4e'$ trägt in der v,w-Projektion jedoch nicht zur Erhöhung des Ursprungspeaks bei. In Tab. 21 sind die Peakhöhen aufgeführt, die mit den errechneten Skalenfaktoren für die einzelnen Atomkombinationen zu erwarten sind.

Tabelle 21 Zu erwartende Peakhöhen in der Patterson-u,w- und der Patterson-v,w-Projektion

Atomkombination (Multipl. = 1)	Peakhöhen			
	u,w-Projektion		v,w-Projektion	
	$K=2,2 \cdot 10^{-2}$	$K'=1,4 \cdot 10^{-2}$	$K=8,3 \cdot 10^{-2}$	$K'=5,4 \cdot 10^{-2}$
Sb-Sb	50	33	191	125
Sb-S	19	12	72	47
Sb-K				
S-S				
K-K	7	5	27	18
S-K				

Der Tabelle 56 a (Anhang S. 174) ist zu entnehmen, daß die Interkombinationen der vierzähligen Lagen der Raumgruppen C2/c in der u,w-Projektion zu Vektoren mit den speziellen Koordinaten

$0,0$; $1/2,0$; $0,1/2$; $1/2,1/2$

führen. Auch alle Interkombinationen zwischen zwei vierzähligen Lagen ergeben spezielle Koordinaten, die im Anhang S. 171 abgeleitet und in Tab. 22 noch einmal zusammengefaßt sind.

Falls KSbS_2 in der Raumgruppe Cc kristallisiert, müßte die Patterson-u,w-Projektion Antimon-Kalium und Antimon-Schwefelpeaks in allgemeiner Lage aufweisen. Bei der Raumgruppe C2/c dagegen ist in der asymmetrischen Einheit der u,w-Projektion nur ein Peak in allgemeiner Lage zu erwarten. Es handelt sich dabei um den Antimon-Schwefel-Peak, dessen Höhe wegen der Multiplizität 8 (siehe Tab. 14, S. 36) bei $8 \times 19 = 152$ bzw. $8 \times 12 = 96$ (siehe Tab. 21, S. 62) liegen sollte. Kalium-Schwefel- und Schwefel-Schwefelvektoren sollten dagegen wegen der geringen Peakhöhe nicht mehr aufgelöst sein.

Tabelle 22 Die Pattersonkoordinaten von Interkombinationen der speziellen Lagen in der Raumgruppe C2/c (siehe auch Tab. 5a und 5b, Anhang)

Interkombinierte Punktlagen der Raumgruppe C2/c	u,w-Koordinaten, asym. Einheit +(0,0; 1/2,0; 0,1/2; 1/2,1/2)	Multipli- zität
4a/4b; 4c/4d; 4e/4e ;	0,0	8
4a/4c; 4a/4d; 4b/4c; 4b/4d;	1/4,0	8
4a/4e; 4b/4e;	0,1/4	8
4c/4e; 4d/4e;	1/4,1/4	8

Die auf S. 60 abgebildete u,w-Pattersonprojektion entspricht nun genau den Forderungen der Raumgruppe C2/c. Es wird nur ein Peak mit den Koordinaten

$u = 0,30, w = 0,03$

in allgemeiner Lage beobachtet. Die Peakhöhe von etwa 80 ist vereinbar mit der für den Antimon-Schwefel-Peak erwarteten Höhe (vergl. S. 25). Ansonsten sind nur noch Peaks mit den speziellen Koordinaten

$0,0; 0,1/2; 1/2,0; 1/2,1/2$

vorhanden. Der Wert der Pattersonfunktion von etwa 60 bei $u = 0, w = 1/4$ liegt in einer deutlich ausgeprägten Mulde zwischen den beiden benachbarten symmetrieäquivalenten Antimon-Schwefel-Peaks und ist nicht als eigenständiger Peak zu werten. Ein für diese Position etwa in Frage kommender Sb-K-Vektor der Multiplizität 8 (siehe Tab. 21, S. 62) müßte wenigstens die Höhe des Antimon-Schwefel-Peaks besitzen.

Für die Besetzung mit Antimon- und Kaliumatomen scheiden damit aber auch alle vierzähligen Lagen aus, deren Kombinationen in der Pattersonprojektion Peaks bei $1/4,0; 0,1/4; 1/4,1/4$

erzeugen und es bleiben lediglich die Kombinationen 4a/4b, 4c/4d und 4e/4e' übrig.

Welche dieser Kombinationen besetzt ist, kann mit Hilfe der v,w-Projektion entschieden werden.

Gemäß Tabelle 56b, Anhang S. 175 erzeugen sowohl die Kombinationen 4a/4b und 4c/4d, als auch die Interkombinationen dieser Lagen mit sich selbst, in der v,w-Projektion nur Vektoren mit den Koordinaten

$$v, w = 1/2, 0; \quad 0, 1/2; \quad 1/2, 1/2.$$

Die Lage 4e dagegen fordert Peaks auf den Linien

$$w = 0 \text{ und } w = 1/2.$$

In der berechneten v,w-Projektion findet man auf diesen Linien hohe Peaks. Es muß demnach geschlossen werden, daß die Antimonatome die Lage 4e besetzen. In diesem Fall müssen auch die Kaliumatome die Lage 4e besetzen, da, wie oben gezeigt wurde, dann nur noch die Kombination 4e/4e' mit der u,w-Pattersonprojektion verträglich ist.

Strukturfaktorenrechnungen bestätigten diese Annahme.

Die mit den Parametern

$$4 \text{ Sb auf } 4e \quad \text{mit } x = 0, \quad z = 1/4;$$

$$4 \text{ K auf } 4e \quad \text{mit } x = 0, \quad z = 1/4$$

berechneten h0l-Strukturfaktoren stimmten mit den beobachteten vorzüglich überein.

Der konventionelle Richtigkeitsquotient betrug 0.26. Den nahezu identischen R-Wert erhielt man aber auch, wenn man die h0l-Strukturfaktoren allein mit den Antimonparametern oder allein mit den Kaliumparametern berechnete. Dieses zunächst überraschende Ergebnis ist ein weiterer Beweis dafür, daß Antimon- und Kaliumatome gleiche x,z-Parameter besitzen. Da die Winkelabhängigkeit der Atomformfaktoren für Antimon und Kalium vergleichbar ist, ändern sich zwar die absoluten Beträge der F-Werte, wenn man auf dieselben x,z-Positionen entweder nur Kalium- oder nur Antimonatome oder beide Atomsorten setzt, das Verhältnis der F-Werte zueinander bleibt aber gleich. Da nur relative F-Werte beobachtet werden können, bewirken die verschiedenen Besetzungen derselben x,z-Positionen lediglich unterschiedliche Skalierungsfaktoren. Die mit den Parametern der Antimon- und Kaliumatome berechnete h0l-Fourierprojektion ist in Abb. 20 dargestellt. Dieser sehr gut aufgelösten Fourier-synthese lassen sich die Schwefelparameter unmittelbar entnehmen.

Sie betragen:

$$8 \text{ S auf } 8f \quad \text{mit } x = 0.20; \quad z = 0.22.$$

Damit bestätigt sich auch die Deutung des Pattersonpeaks mit den Koordinaten

$$u = 0.30, \quad w = 0.03$$

als Sb-S Vektor. Aus Tabelle 14, S. 36 erhält man für die Kombination 8f/4e die Ko-

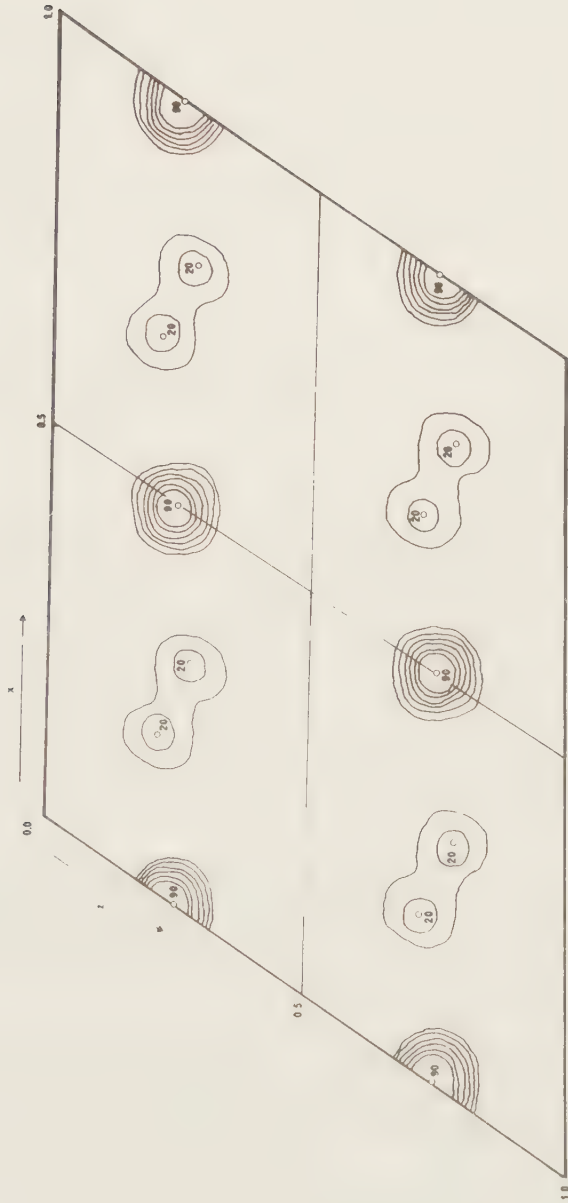


Abb. 20 KSbS_2 : Fourierprojektion auf die x,z -Ebene. Phasierung mit 4 Antimon- und 4 Kaliumatomen. Niveaulinien im Abstand von 10 rel. Einheiten (bei hohen Peaks sind die inneren Linien nicht eingezeichnet).

ordinaten $x, 1/4+z$, in unserem Falle also $u = 0.20$; $w = 0.47$. Durch Anwendung der Symmetrieeoperation $1/2-u, 1/2-w$ (siehe S. 177, Anhang) wird daraus der Punkt $0.30, 0.03$ erzeugt.

Die möglichen y -Parameter der Antimonlage müssen aus der v, w -Pattersonprojektion abgeleitet werden. Gemäß Tab. 56 a, Anhang S. 174 erzeugt die Lage 4e in der v, w -Pattersonprojektion auf der Linie $w = 1/2$ Peaks der Multiplizität 2 mit den Koordinaten:

$$\begin{aligned} &2y, 1/2; \quad 1/2+2y, 1/2; \\ &-2y, 1/2; \quad 1/2-2y, 1/2. \end{aligned}$$

Nach den Ausführungen von S. 41 sind mit jedem Punkt $v, 1/2$ der asymmetrischen Einheit (das ist der Bereich $v = 0$ bis $v = 1/4$) vier y -Parameter vereinbar:

$$\begin{aligned} y &= v/2; & y &= -v/2; \\ y &= 1/4+v/2; & y &= -1/4-v/2. \end{aligned}$$

Nach Tab. 21 kann man für einen Sb-Sb-Peak der Multiplizität 2 eine Peakhöhe von etwa $2x191=382$ erwarten (da die Kombination $4e/4e'$ in der v, w -Projektion keine zusätzlichen Nullpunktsvektoren liefert, kann man den Skalenfaktor K' ausschließen).

Zwei Peaks der v, w -Projektion kommen demnach in Frage:

$$\begin{aligned} \text{(I)} \quad &v = 0.03, \quad w = 1/2 \\ \text{(II)} \quad &v = 0.20, \quad w = 1/2. \end{aligned}$$

Folgende y -Parameter lassen sich aus Peak(I) und (II) ableiten:

$$\begin{aligned} \text{(I):} \quad &y = 0.015; \quad 0.985; \quad 0.265; \quad 0.735; \\ \text{(II):} \quad &y = 0.10; \quad 0.90; \quad 0.35; \quad 0.65. \end{aligned}$$

Kalium- und Antimonatome liegen in Richtung der b -Achse abwechselnd übereinander. Aus elektrostatischen Gründen ist anzunehmen, daß die Kaliumatome jeweils etwa in der Mitte zwischen zwei Antimonatomen sitzen. Der freie Kaliumparameter wird daher mit großer Wahrscheinlichkeit in einem Bereich

$$y_{\text{SB}} + 0.45 < y_{\text{K}} < y_{\text{SB}} + 0.55$$

zu finden sein. Mit dieser Annahme lassen sich die Sb-K-Interkombinationen berechnen. Gemäß Tabelle 56 b, Anhang S. 175 lauten die Koordinaten der Sb-K-Vektoren (in der asymmetrischen Einheit):

$$\begin{aligned} v, 0 \quad &\text{mit } v = y_{\text{K}} - y_{\text{SB}}; \quad \text{Multiplizität: } 4; \\ b, 1/2 \quad &\text{mit } b = y_{\text{K}} + y_{\text{SB}}; \quad \text{Multiplizität: } 4. \end{aligned}$$

Die Vektoren $v,0$ fallen mit $0,45 < v < 0,55$ unter den Ursprungsppeak $0,0$ bzw. den auf Grund der C-Zentrierung äquivalenten Peak bei $1/2,0$. Die Vektoren $b,1/2$ fallen gerade immer in jene Schar von symmetrieäquivalenten Peaks, aus denen die zur Interkombination verwendeten Antimonparameter abgeleitet wurden. Zwei Beispiele sollen dies verdeutlichen:

Aus Peak (I) mit $v = 0,03$, $w = 1/2$ erhält man $y_{Sb} = 0,015$ und $y_K = 0,46 - 0,56$.

Der Vektor $b,1/2$ beträgt dann $0,47-0,58$ und liegt damit im Bereich des zu $v = 0,03$, $w = 1/2$ symmetrieäquivalenten Peaks.

Aus Peak (II) mit $v = 0,20$, $w = 1/2$ erhält man $y_{Sb} = 0,10$ und $y_K = 0,55-0,65$. Nun liegt der Vektor $b,1/2$ im Bereich $0,65-0,75$ und damit ebenfalls unter dem zu Peak (II) symmetrieäquivalenten Peak.

Analoge Ableitungen führen bei den anderen Antimonparametern zum selben Ergebnis. Für die v,w -Pattersonprojektion ergeben sich daraus folgende Konsequenzen:

- a) Die auf der Linie $w = 0$ zwischen den Nullpunktpeaks auftretenden symmetrieäquivalenten Peaks mit den Koordinaten $v = 0,18$, $w = 0$ bzw. $v = 0,32$, $w = 0$ usw. müssen durch $Sb-S$ -Vektoren erklärt werden.
- b) Es kann nur einer der beiden hohen Peaks (I) und (II) auf der Linie $w = 1/2$ als Antimon- und Antimon-Kalium-Peak gedeutet werden. Der andere Peak muß dann durch das Zusammentreffen mehrerer Antimon-Schwefel-Vektoren erklärt werden.

Diese Forderungen grenzen die möglichen y -Parameter der Antimon- und Schwefelatome weiter ein. Aus Tab. 55b, Anhang S. 173 erhält man durch Einsetzen von $w = z_S - z_{Sb} = 0,22-0,25 = -0,03$ und $c = z_S + z_{Sb} = 0,22 + 0,25 = 0,47$ die in Tab. 23 aufgeführten Koordinatenpaare für die $Sb-S$ -Vektoren. Die Multiplizität 4 ergibt sich durch das Zusammenfallen der Kombinationen

$u,v,w = u,v,-0,03$ und $a,v,1/2+c = a,v,0,97$ bzw. a,b,c und $u,b,1/2+w$

in Tab. 55b, Anhang S. 173 und durch Berücksichtigung der speziellen Antimonlage (vgl. S. 171, Anhang). Nach Tab. 21, S. 62 errechnet sich somit eine Peakhöhe von $4 \times 72 \sim 290$. Nach den Ausführungen von S. 25 dürfte der tatsächlich gefundene Wert jedoch beträchtlich darunterliegen.

Mit den Koordinaten der Tab. 23 läßt sich die Verteilung der Pattersonpeaks in der v,w -Projektion erklären. Wegen der Spiegelgeraden $v = 1/4$, die durch die Symmetrie der Projektion bedingt ist, genügt es, als asymmetrische Einheit den Bereich

Tabelle 23 Koordinaten der Sb-S-Vektoren in der v,w-Pattersonprojektion

v,w		b,c	
v,-0.03;	v,0.03;	b, 0.47;	b, 0.53;
-v,-0.03;	-v,0.03;	-b, 0.47;	-b, 0.53;
1/2+v,-0.03;	1/2+v,0.03;	1/2+b, 0.47;	1/2+b, 0.53;
1/2-v,-0.03;	1/2-v,0.03;	1/2-b, 0.47;	1/2-b, 0.53;
Erläuterung: $v = y_S - y_{Sb}$; $b = y_S + y_{Sb}$; $w = z_S - z_{Sb} = -0.03$; $c = z_S + z_{Sb} = 0.47$; Multiplizität jedes Punktes: 4.			

$v = 0$ bis $v = 1/4$ zu betrachten. Tab. 23 fordert pro asymmetrische Einheit ein Peak-paar mit den Koordinaten $v, -0.03$ und $v, +0.03$, das zur Achse $w = 0$ spiegelsymmetrisch ist, und ein Paar mit den Koordinaten $b, 0.47$ und $b, 0.53$, das in analoger Weise zur Achse $w = 1/2$ spiegelsymmetrisch ist. Auf der Linie $w = 0$ repräsentiert der Peak mit den Koordinaten $v = 0.18$, $w = 0$ und der Höhe 270 offensichtlich den durch Überlagerung entstandenen Schwerpunkt der beiden spiegelsymmetrischen Peaks $v = 0.18$, $w = -0.03$ und $v = 0.18$, $w = +0.03$. Deren Peakhöhe von etwa 210 entspricht dem erwarteten Wert. Damit steht fest, daß ein Paar spiegelsymmetrischer Sb-S-Vektoren nicht ausreicht, um einen der beiden hohen Peaks (I) und (II) auf der Linie $w = 1/2$ zu erklären. Dazu müssen offenbar zwei Paare, also vier Interkombinationen zusammen-treffen. Nach Tab. 23 ist das nur möglich für $b \sim 0$ oder $b \sim 1/4$. Von den beiden in Frage kommenden Peaks (I) und (II) auf der Linie $w = 1/2$ kann also nur Peak (I) befriedigend durch Sb-S-Interkombinationen erklärt werden. Die im folgenden durchgeführte rechnerische Nachprüfung aller möglichen Antimon-Schwefel-Interkombinationen führt genau zu diesem Ergebnis.

Unter Berücksichtigung symmetrieäquivalenter Punkte und der Translation um ganze Gittervektoren erhält man aus dem Punkt $v = y_S - y_{Sb} = 0.18$, $w = z_S - z_{Sb} = -0.03$ der asymmetrischen Einheit vier mögliche Schwefelkoordinaten:

- 1) $0.18 (\pm 0, 1, 2, \dots) = v = y_S - y_{Sb}; \quad z = 0.22;$
- 2) $0.18 (\pm 0, 1, 2, \dots) = -v = -(y_S - y_{Sb}); \quad z = 0.22;$
- 3) $0.18 (\pm 0, 1, 2, \dots) = 1/2 + v = 1/2 + (y_S - y_{Sb}); \quad z = 0.22;$
- 4) $0.18 (\pm 0, 1, 2, \dots) = 1/2 - v = 1/2 - (y_S - y_{Sb}); \quad z = 0.22;$

Daraus folgt:

- 1) $y_{S1} = 0.18 + y_{Sb} (\pm 0, 1, 2, \dots); \quad z_{S1} = 0.22;$
- 2) $y_{S2} = -0.18 + y_{Sb} (\pm 0, 1, 2, \dots); \quad z_{S2} = 0.22;$
- 3) $y_{S3} = 0.18 - 1/2 + y_{Sb} (\pm 0, 1, 2, \dots); \quad z_{S3} = 0.22;$
- 4) $y_{S4} = -0.18 + 1/2 + y_{Sb} (\pm 0, 1, 2, \dots); \quad z_{S4} = 0.22;$

und

- 1) $b_1 = y_{S1} + y_{Sb} = 0.18 + 2y_{Sb}; \quad c_1 = z_S + z_{Sb} = 0.47;$
- 2) $b_2 = y_{S2} + y_{Sb} = -0.18 + 2y_{Sb}; \quad c_2 = z_S + z_{Sb} = 0.47;$
- 3) $b_3 = y_{S3} + y_{Sb} = 0.18 - 1/2 + 2y_{Sb}; \quad c_3 = z_S + z_{Sb} = 0.47;$
- 4) $b_4 = y_{S4} + y_{Sb} = -0.18 + 1/2 + 2y_{Sb}; \quad c_4 = z_S + z_{Sb} = 0.47.$

In Tab. 24 sind die allgemeinen Koordinaten aufgeführt, die man durch Einsetzen von $b_1, c_1 \dots b_4, c_4$ in die Interkombinationen b, c der Tab. 23 erhält. Die Koordinatenpaare b_1, c_1 und b_3, c_3 , sowie b_2, c_2 und b_4, c_4 führen dabei zu identischen Lagen. Die speziellen Koordinaten, die man erhält, wenn man für y_{Sb} in Tab. 24 jeweils die vier y_{Sb} -Parameter von Peak (I) und von Peak (II) einsetzt, sind in Tab. 25 zusammengestellt.

Aus diesen Tabellen geht hervor, daß lediglich mit den Antimonparametern, die aus Peak (II) mit $v = 0.20, w = 1/2$ gewonnen wurden, die geforderten Bedingungen erfüllt werden können. Nur mit den Koordinatenpaaren

0.02, 0.47; 0.02, 0.53;

0.98, 0.47; 0.98, 0.53;

treffen vier Sb-S-Interkombinationen in unmittelbarer Nachbarschaft zusammen und erklären damit die Höhe von Peak (I). Die in der v, w -Projektion möglichen Antimon-Schwefel-Parameterkombinationen lassen sich nun angeben.

Tabelle 24 Die Interkombinationen b,c aus Tab. 23, durchgeführt mit den Koordinaten $b_1, c_1; b_2, c_2; b_3, c_3$ und b_4, c_4

I Interkombinationen mit b_1, c_1 und b_3, c_3	
$0.18+2y_{Sb}, 0.47;$	$-0.18-2y_{Sb}, 0.53;$
$-0.18-2y_{Sb}, 0.47;$	$0.18+2y_{Sb}, 0.53;$
$1/2+0.18+2y_{Sb}, 0.47;$	$1/2-0.18-2y_{Sb}, 0.53;$
$1/2-0.18-2y_{Sb}, 0.47;$	$1/2+0.18+2y_{Sb}, 0.53;$
II Interkombinationen mit b_2, c_2 und b_4, c_4	
$-0.18+2y_{Sb}, 0.47;$	$0.18-2y_{Sb}, 0.53;$
$0.18-2y_{Sb}, 0.47;$	$-0.18+2y_{Sb}, 0.53;$
$1/2-0.18+2y_{Sb}, 0.47;$	$1/2+0.18-2y_{Sb}, 0.53;$
$1/2+0.18-2y_{Sb}, 0.47;$	$1/2-0.18+2y_{Sb}, 0.53;$

Nach S. 69 gilt:

$$y_{S1} = b_1 - y_{Sb} = 0.18 + y_{Sb} \text{ und entsprechend}$$

$$y_{S2} = -0.18 + y_{Sb};$$

$$y_{S3} = 0.18 - 1/2 + y_{Sb};$$

$$y_{S4} = -0.18 + 1/2 + y_{Sb}.$$

Tabelle 25 Die speziellen Koordinaten der Patterson-v,w-Projektion, die man durch Einsetzen der vier zu Peak (I) gehörenden y_{Sb} -Parameter und der vier zu Peak (II) gehörenden y_{Sb} -Parameter in die Interkombinationen I und II von Tab. 24 erhält

y_{Sb} von Peak (I)	b,c-Interkombination aus Tab. 4 B	y_{Sb} von Peak (I)	b,c-Interkombination aus Tab. 4 B
0.015	I	0.015	II
0.265	I	0.265	II
0.985	II	0.985	I
0.735	II	0.735	I
Koordinaten		Koordinaten	
0.21, 0.47;	0.21, 0.53;	0.85, 0.47;	0.85, 0.53;
0.79, 0.47;	0.79, 0.53;	0.15, 0.47;	0.15, 0.53;
0.71, 0.47;	0.71, 0.53;	0.35, 0.47;	0.35, 0.53;
0.29, 0.47;	0.29, 0.53;	0.65, 0.47;	0.65, 0.53;
y_{Sb} von Peak (II)	b,c-Interkombination aus Tab. 4 B	y_{Sb} von Peak (II)	b,c-Interkombination aus Tab. 4 B
0.10	I	0.10	II
0.35	I	0.35	II
0.90	II	0.90	I
0.65	II	0.65	I
Koordinaten		Koordinaten	
0.38, 0.47;	0.38, 0.53;	0.02, 0.47;	0.02, 0.53;
0.62, 0.47;	0.62, 0.53;	0.98, 0.47;	0.98, 0.53;
0.88, 0.47;	0.88, 0.53;	0.52, 0.47;	0.52, 0.53;
0.12, 0.47;	0.12, 0.53;	0.48, 0.47;	0.48, 0.53;

Gemäß Tab. 25 ergeben die Antimonparameter 0.10, 0.35 nur mit b_2 und b_4 die geforderten Interkombinationen, die Parameter 0.90, 0.65 dagegen nur mit b_1 und b_3 . Damit erhält man folgende Kombinationen:

		y	z			y	z
1)	Sb 1	0.10	0.25	2)	Sb 1	0.10	0.25
	S 2	0.92	0.22		S 4	0.42	0.22
3)	Sb 2	0.35	0.25	4)	Sb 2	0.35	0.25
	S 2	0.17	0.22		S 4	0.67	0.22
5)	Sb 3	0.90	0.25	6)	Sb 3	0.90	0.25
	S 1	0.08	0.22		S 3	0.58	0.22
7)	Sb 4	0.65	0.25	8)	Sb 4	0.65	0.25
	S 1	0.83	0.22		S 3	0.33	0.22

Es ist nun zu prüfen, welche dieser Kombinationen zu nicht äquivalenten Strukturbeschreibungen führen. Dazu empfiehlt es sich, die Kombinationen 1) mit 8) in allgemeinen Koordinaten auszudrücken.

- | | |
|---|--|
| 1) $y_{\text{Sb}}, z_{\text{Sb}};$
$y_{\text{S}}, z_{\text{S}};$ | 2) $y_{\text{Sb}}, z_{\text{Sb}};$
$1/2 + y_{\text{S}}, z_{\text{S}};$ |
| 3) $1/4 + y_{\text{Sb}}, z_{\text{Sb}};$
$1/4 + y_{\text{S}}, z_{\text{S}};$ | 4) $1/4 + y_{\text{Sb}}, z_{\text{Sb}};$
$1/2 + 1/4 + y_{\text{S}}, z_{\text{S}};$ |
| 5) $-y_{\text{Sb}}, z_{\text{Sb}};$
$-y_{\text{S}}, z_{\text{S}};$ | 6) $-y_{\text{Sb}}, z_{\text{Sb}};$
$1/2 - y_{\text{S}}, z_{\text{S}};$ |
| 7) $-1/4 - y_{\text{Sb}}, z_{\text{Sb}};$
$-1/4 - y_{\text{S}}, z_{\text{S}};$ | 8) $-1/4 - y_{\text{Sb}}, z_{\text{Sb}};$
$1/2 - 1/4 - y_{\text{S}}, z_{\text{S}};$ |

Auf S. 44 f wurde bei der Behandlung der $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ -Struktur für die y,z-Projektion der Raumgruppe C2/c abgeleitet, daß folgende Parameterkombinationen in der Projektion zu äquivalenten Strukturbeschreibungen führen, da sie sich nur durch eine Translation

des Koordinatensystems in ein jeweils anderes Symmetriezentrum voneinander unterscheiden;

$$\begin{array}{ll}
 y_1 (+1/2), z_1; & -y_1 (+1/2), z_1; \\
 y_2 (+1/2), z_2; & -y_2 (+1/2), z_2; \\
 1/4 + y_1 (+1/2), z_1; & -1/4 - y_1 (+1/2), z_1; \\
 1/4 + y_2 (+1/2), z_2; & -1/4 - y_2 (+1/2), z_2;
 \end{array}$$

Die gefundenen Parameterkombinationen genügen gerade diesen Bedingungen. Die Kombinationen 1) mit 8) sind daher in der y,z-Projektion nicht unterscheidbar. Im dreidimensionalen Raum dagegen führen, wie ebenfalls auf S. 44 f abgeleitet, nur folgende Parameterkombinationen zu äquivalenten Strukturbeschreibungen:

$$\begin{array}{lll}
 x_1, y_1, z_1 & \text{und} & y_1, -y_1, z_1 \quad (= \text{Translation des Koordinaten-} \\
 x_2, y_2, z_2 & & x_2, -y_2, z_2 \quad \text{systems um } 0, 0, 1/2) \\
 \cdot & & \cdot \\
 \cdot & & \cdot \\
 \cdot & & \cdot
 \end{array}$$

$$\begin{array}{lll}
 x_1, y_1, z_1 & \text{und} & x_1, 1/2 + y_1, z_1 \quad (= \text{Translation des Koordinaten-} \\
 x_2, y_2, z_2 & & x_2, 1/2 + y_2, z_2 \quad \text{systems um } 0, 1/2, 0) \\
 \cdot & & \cdot \\
 \cdot & & \cdot \\
 \cdot & & \cdot
 \end{array}$$

Demnach müssen von den gefundenen 8 Parameterkombinationen die Kombinationen 1) mit 4) als grundsätzlich mögliche unabhängige Lösungen betrachtet werden. Die restlichen Kombinationen 5) mit 8) dagegen sind jeweils äquivalent zu einer der Kombinationen 1) mit 4).

Mit der Annahme $y_K \sim 1/2 \cdot y_{\text{Sb}}$ ergeben sich somit aus den h0l- und 0kl-Pattersonprojektionen die folgenden vier Strukturvorschläge:

		x	y	z
1)	Sb	0.0	0.10	0.25
	K	0.0	0.60	0.25
	S	0.20	0.92	0.22
2)	Sb	0.0	0.10	0.25
	K	0.0	0.60	0.25
	S	0.20	0.42	0.22
3)	Sb	0.0	0.35	0.25
	K	0.0	0.85	0.25
	S	0.20	0.17	0.22
4)	Sb	0.0	0.35	0.25
	K	0.0	0.85	0.25
	S	0.20	0.67	0.22

Modellbetrachtungen zeigen, daß nur der Strukturvorschlag (1) sinnvoll ist. Ein Kriterium, um Kombinationen auszusondern, die bisherigen Erfahrungen widersprechen, ist der Kalium-Schwefel-Abstand. Nach Literaturangaben sind dafür Werte über $3.10 \text{ \AA}$ zu erwarten. Auf keinen Fall darf wohl ein Abstand von $3 \text{ \AA}$ unterschritten werden. Mit den x,z-Parametern von Kalium und Schwefel läßt sich die x,z-Projektion ihres Abstands berechnen. Sie ergibt sich zu:

$$\begin{aligned} x_K &= 0.0, z_K = 0.25 \\ x_S &= 0.20, z_S = 0.22 \end{aligned} \quad \text{Abstand: } 1.88 \text{ \AA}$$

Die Bedingung Abstand $S-K \geq 3 \text{ \AA}$ liefert für die Differenz

$$\Delta y_{S-K} = y_S - y_K \quad \text{den Wert} \quad \Delta y \geq 0.26.$$

Die Kombinationen 2) und 4) mit $\Delta y_{S-K} = 0.18$ sind damit wenig plausibel. Nur ein beträchtliches Auslenken der Kaliumatome aus der angenommenen Mittellage zwischen den Antimonatomen würde einen vertretbaren Kalium-Schwefel-Abstand ermöglichen. Bei den Kombinationen 1) und 3) liegen dagegen alle Kalium-Schwefelabstände innerhalb der erwarteten Grenzen. Hier entscheiden die Antimon-Schwefel-Abstände zugunsten von Strukturvorschlag 1). Eine Gegenüberstellung der aus 1) und 3) abgeleiteten Antimon- und Schwefel-Parameter in Tab. 26 soll dies zeigen.

Tabelle 26 Koordinaten der Antimon- und Schwefelatome

Parameter aus							
Kombination 1)				Kombination 3)			
S1	0.20	0.92	0.22	S1	0.20	0.17	0.22
S2	0.80	0.08	0.78	S2	0.80	0.83	0.78
S3	0.80	0.92	0.28	S3	0.80	0.17	0.28
S4	0.20	0.08	0.72	S4	0.20	0.83	0.72
S5	0.70	0.42	0.22	S5	0.70	0.67	0.22
S6	0.30	0.58	0.78	S6	0.30	0.33	0.78
S7	0.30	0.42	0.28	S7	0.30	0.67	0.28
S8	0.70	0.58	0.72	S8	0.70	0.33	0.72
Sb1	0.00	0.10	0.25	Sb1	0.00	0.35	0.25
Sb2	0.00	0.90	0.75	Sb2	0.00	0.65	0.75
Sb3	0.50	0.60	0.25	Sb3	0.50	0.85	0.25
Sb4	0.50	0.40	0.75	Sb4	0.50	0.15	0.75

In Strukturvorschlag 1) ist jedes Antimonatom an vier Schwefelatome gebunden, in Abständen, wie sie auch im $K_2Sb_4S_7$ für vierfach koordiniertes Antimon gefunden wurden. Die Abstände Sb 1—S 1 und Sb 1—S 3 (benachbarte Elementarzelle) betragen 2.41 Å, die Abstände Sb 1—S 2 (benachbarte Elementarzelle) und Sb 1—S 4 betragen 2.76 Å. Ein Vergleich mit den Parametern des Strukturvorschlags 3) zeigt, daß zwar die Abstände Sb 1—S 1 und Sb 1—S 3 genau mit den entsprechenden Abständen in 1) übereinstimmen (gleiche x,z-Koordinaten, gleiche Differenz der y-Parameter), daß aber die Sb 1—S 2- und Sb 1—S 4-Abstände keine Antimon-Schwefel-Bindungen mehr sein können (gleiche x,z-Koordinaten wie in 1), Differenz der y-Parameter aber 0.48 statt 0.02). Die nächstbenachbarten Schwefelatome sind S 6 und S 8 im Abstand von 3,1 Å. Dieser Abstand ist für eine Antimon-Schwefel-Bindung zu groß. Damit ist Strukturvorschlag 3) mit nur zwei Sb-S-Bindungen pro Antimonatom sehr viel unwahrscheinlicher als Strukturvorschlag 1).

c) Verfeinerung der Atomparameter

Von den 2100 vermessenen symmetrieeunabhängigen Reflexen wurden zur Verfeinerung der Atomparameter nur Reflexe eingesetzt, deren Beugungswinkel $\vartheta \geq 5^\circ$ waren. Reflexe mit niedrigeren ϑ -Werten wurden nicht herangezogen, da sie in besonderem Maße mit systematischen Fehlern, wie Extinktion behaftet sein können. Außerdem wurden alle Reflexe ausgesondert, bei denen das Verhältnis von Untergrundintensität zu Peakintensität den Wert 0,8 überschritt.

Mit den verbliebenen 1700 Reflexen wurden zunächst in drei Least-squares-Zyklen (Programmsystem von G. Sheldrick (17)) die aus den Pattersonprojektionen abgeleiteten freien Lageparameter und ein allgemeiner Skalierungsfaktor verfeinert. Nach Einführung isotroper Temperaturfaktoren, die bei festgehaltenem Skalierungsfaktor und fixierten Lageparametern in zwei Least-squares-Zyklen verfeinert wurden, betrug der konventionelle R-Wert 0,20. In zwei weiteren Verfeinerungsschritten wurde der Skalierungsfaktor zusammen mit den Temperaturfaktoren freigegeben und in drei abschließenden Least-squares-Zyklen wurden noch einmal sämtliche Parameter - Skalierungsfaktor, Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren - gleichzeitig variiert. Der R-Wert betrug daraufhin 0,14. Durch Umwandlung der isotropen Temperaturfaktoren in Koeffizienten anisotroper Temperaturfaktoren und weitere gleichzeitige Verfeinerung aller Parameter in drei Zyklen sank der konventionelle R-Wert schließlich auf 0,12. Der Grund, warum sich die Struktur nicht weiter verfeinern ließ, dürfte in der fehlenden Absorptionskorrektur zu suchen sein. Obwohl durch Verwendung von MoK_α -Strahlung der lineare Massenschwächungskoeffizient mit $\mu = 74 \text{ cm}^{-1}$ gering ist, ergeben sich durch den plättchenförmigen Habitus des Kristalls in den verschiedenen Beugungsrichtungen erhebliche Differenzen in den Weglängen, die der gebeugte Strahl im Kristall zurücklegt. Die unregelmäßige Kristallgestalt machte aber eine rechnerische Absorptionskorrektur unmöglich. Da die Struktur jedoch nur fünf freie Positionsparameter aufweist, schien die Einführung anisotroper Temperaturfaktoren als zusätzliche Optimierungsparameter bei 1700 unabhängigen Reflexen dennoch gerechtfertigt. Die erhaltenen Strukturparameter sind in der Tab. 27 zusammengefaßt. Für die Verfeinerung wurde der Ursprung des Koordinatensystems gegenüber dem aus den Pattersonprojektionen abgeleiteten Strukturvorschlag 1) (siehe S. 74) um 0,1/2,0 verschoben. Gemäß den Ausführungen von S. 44 f sind beide Beschreibungen der Struktur äquivalent.

Tabelle 27 Kristallographische Daten und verfeinerte Strukturparameter des KSbS_2

Monoklin: $a = 8.75 \pm 0.01 \text{ \AA}$;						
$b = 8.98 \pm 0.01 \text{ \AA}$;			$\beta = 121.6 \pm 0.1^\circ$;			
$c = 6.84 \pm 0.01 \text{ \AA}$;						
$V_{\text{EZ}} = 457.8 \text{ \AA}^3$;			$z = 4$;			
$d_{\text{rö}} = 3.26 \text{ g/cm}^3$;			$d_{\text{exp}} = 3.19 \text{ g/cm}^3$;			
Raumgruppe: $C2/c - C_{2h}^6$						
Lageparameter:						
	x	y	z			
4 Sb in 4(e)	0.0000(0)	0.5926(1)	0.2500(0)			
4 K in 4(e)	0.0000(0)	0.1397(2)	0.2500(0)			
8 S in 8(f)	0.2026(2)	0.4243(2)	0.2221(3)			
Temperaturfaktoren:						
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb	0.0225(3)	0.0197(3)	0.0268(3)	0.0000(0)	0.0158(2)	0.0000(0)
K	0.0165(6)	0.0243(8)	0.0254(8)	0.0000(0)	0.0094(6)	0.0000(0)
S	0.0141(5)	0.0260(6)	0.0186(6)	0.0017(4)	0.0086(4)	0.0012(4)
Zuverlässigkeitsindex über 1727 Reflexe: 0.121						

In Tab. 72 des Anhangs E.³ werden die berechneten und beobachteten Strukturparameter miteinander verglichen.

d) Beschreibung und Diskussion der Struktur des KSbS_2

In der Struktur des KSbS_2 sind die Antimonatome von vier Schwefelatomen im Abstand von $2.41 \text{ \AA}$ ($2x$) und $2.76 \text{ \AA}$ ($2x$) umgeben. Sie nehmen die Ecken einer verzerrten trigonalen Bipyramide ein (Abb. 21), in der allerdings eine Koordinationsstelle in der Äquatorialebene unbesetzt bleibt. (ψ -trigonale Bipyramide). Dabei finden sich die kürzeren Sb-S-Abstände in der Äquatorialebene, die S-Atome mit dem weiteren Abstand zum Sb-Atom sitzen in den axialen Positionen. Letztere Sb-S-Bindungen sind, wie die Abb. 21 zeigt, zu den S-Atomen der Äquatorialebene hingeneigt (vgl. Tab. 28).

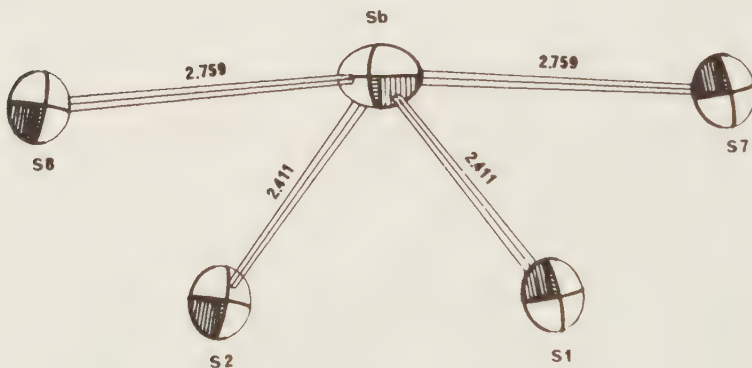


Abb. 21 KSbS_2 : Darstellung des SbS_4 -Koordinationspolyeders.
Die Ellipsoide der anisotropen Temperaturbewegung sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit maßstäblich gezeichnet.

Diese ψ -trigonale Bipyramiden sind über gemeinsame Kanten zu eindimensional unendlichen Kettenanionen der Bruttozusammensetzung $(\text{SbS}_2)^-$ verknüpft. In der Abb. 22 sind diese Ketten dargestellt, die im Kristall zueinander parallel in Richtung der kristallographischen c-Achse verlaufen. Die Zuordnung dieser Ketten zueinander ist in der Abb. 23 perspektivisch dargestellt. Die Kaliumionen, die zwischen diesen Ketten angeordnet sind, haben jeweils sechs nächste Schwefelnachbarn, von denen je zwei zur selben Kette gehören (Abb. 24). Die sechs Atome bilden ein verzerrtes oktaedrisches Koordinationspolyeder um das Kaliumion aus, das in der Abb. 25 mit den zugehörigen

Atomabständen dargestellt ist. Die S-S-Atomabstände innerhalb einer Kette errechnen sich zu 3.52 Å, 3.68 Å und 3.76 Å. Schwefelatome, die zwei verschiedenen Ketten angehören, sind stets weiter als 4.5 Å voneinander entfernt. In der Tab. 28 sind die Bindungsabstände und -winkel zusammengefaßt.

Tabelle 28 Interatomare Abstände und Winkel in der Struktur des KSbS_2
(in Klammern Standardabweichung)

a) im SbS_4 -Polyeder (siehe Abb. 21)

Sb-S-Abstände:

Sb-S7: 2.759(2)

Sb-S8: 2.759(2)

Sb-S1: 2.411(2)

Sb-S2: 2.411(2)

Winkel am Sb-Atom und S-S-Abstände:

	Winkel am Sb-Atom (in Grad)	S-S-Abstand (in Angström)
S1 - Sb - S2:	102.4 (1)	3.758 (3)
S7 - Sb - S8:	173.7 (2)	5.509 (4)
S1 - Sb - S7:	85.5 (1)	3.517 (3)
S1 - Sb - S8:	90.6 (1)	3.681 (2)
S2 - Sb - S7:	90.6 (1)	3.681 (2)
S2 - Sb - S8:	85.5 (1)	3.517 (3)

b) im KS_6 -Polyeder (siehe Abb. 25)

K-S-Abstände (in Angström):

K-S1: 3.171 (2)

K-S2: 3.171 (2)

K-S3: 3.165 (2)

K-S4: 3.165 (2)

K-S5: 3.211 (2)

K-S6: 3.211 (2)

Fortsetzung von Tabelle 28

Winkel am K-Atom und S-S-Abstände:

	Winkel am K-Atom (in Grad)	S-S-Abstand (in Angström)
S1 - K - S2:	72.7 (1)	3.758 (3)
S2 - K - S3:	91.6 (1)	4.543 (2)
S3 - K - S4:	104.7 (1)	5.013 (4)
S4 - K - S1:	91.6 (1)	4.543 (2)
S5 - K - S1:	93.6 (1)	4.653 (3)
S5 - K - S2:	103.0 (1)	4.997 (3)
S5 - K - S3:	96.6 (1)	4.760 (3)
S5 - K - S4:	70.5 (1)	3.681 (2)
S6 - K - S1:	103.0 (1)	4.997 (3)
S6 - K - S2:	93.6 (1)	4.653 (3)
S6 - K - S3:	70.5 (1)	3.681 (2)
S6 - K - S4:	96.6 (1)	4.760 (3)
S5 - K - S6:	159.4 (1)	6.319 (4)

c) S-S-Abstände innerhalb einer $(\text{SbS}_2)^-$ -Kette (in Å):

3.517 (3); 3.681 (2); 3.758 (3).

d) S-S-Abstände zwischen Schwefelatomen verschiedener Ketten

Diese Abstände liegen alle über 4,5 Å.

e) Nächste Sb-S-Abstände zwischen Atomen verschiedener Ketten:

3.892 (3) Å.



Abb. 22 KSbS_2 : Anordnung der $(\text{SbS}_2)^-$ - Ketten und der Kaliumionen in zwei benachbarten Elementarzellen (Sb- und K-Atome, die in b-Richtung übereinanderliegen, sind durch gestrichelte Linien verbunden).

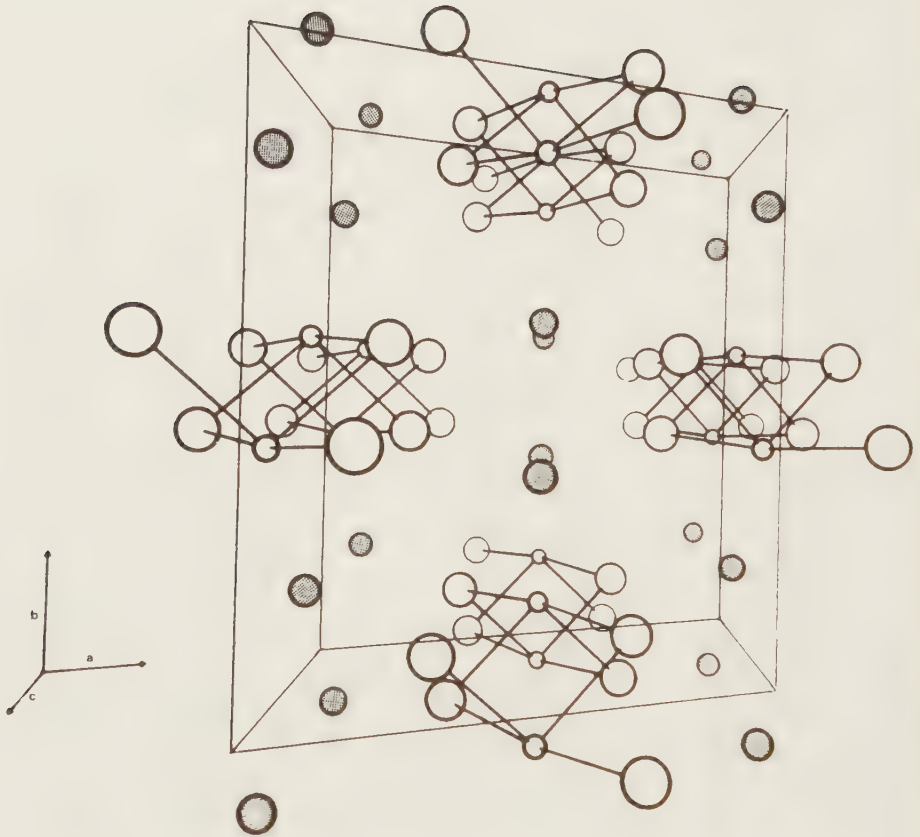


Abb. 23 K_3SbS_4 : Blick auf die $(\text{SbS}_2)^-$ -Ketten entgegen der c-Richtung.
 Punktierte Kreise stellen Kaliumionen dar, die kleineren nicht ausgefüllten Kreise Sb-Atome und die größeren Kreise S-Atome.

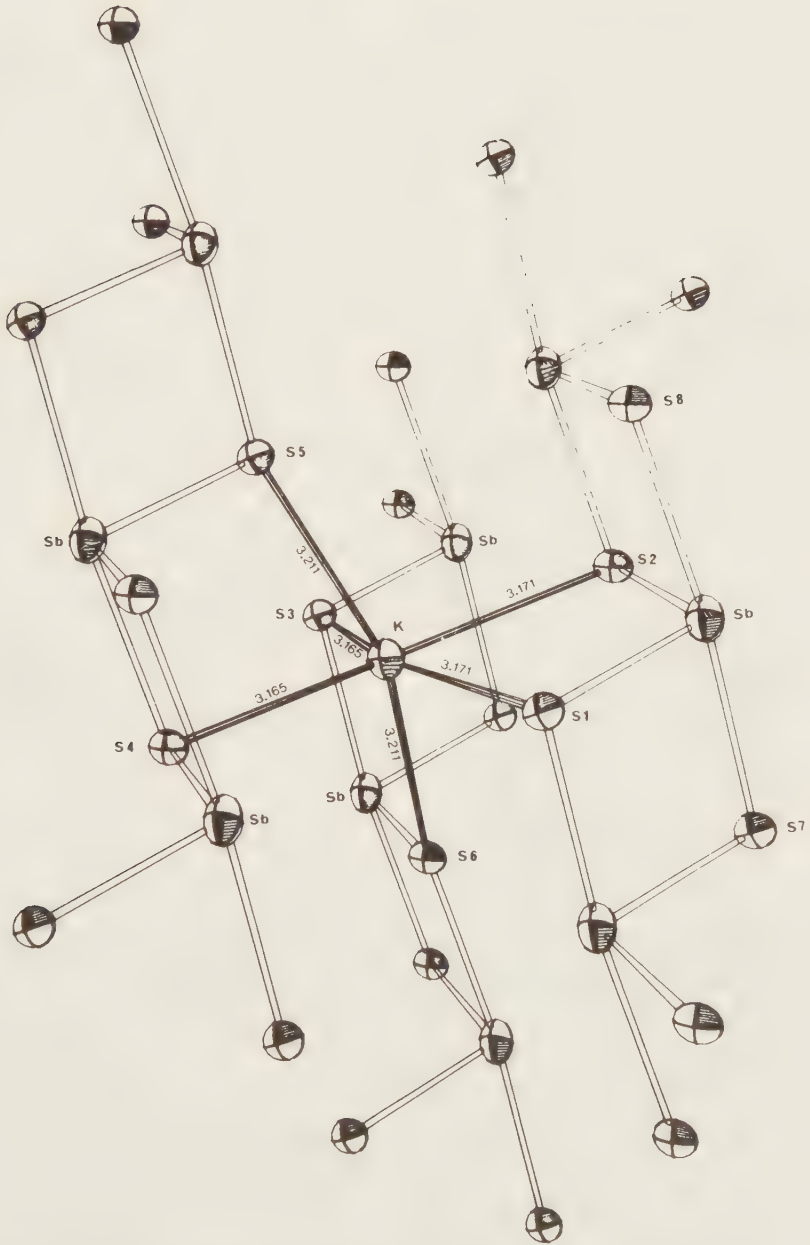


Abb. 24 KSbS_2 : Verknüpfung dreier $(\text{SbS}_2)^-$ -Ketten durch ein Kaliumion. Die Ellipsoide der anisotropen Temperaturbewegung sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit maßstäblich gezeichnet.

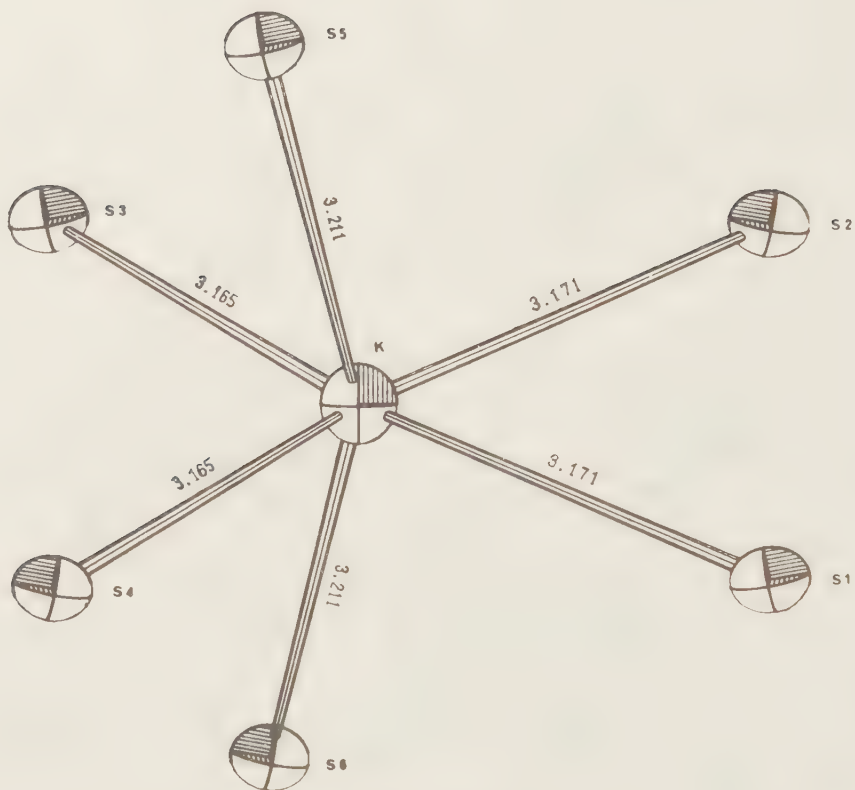


Abb. 25 K_2SbS_2 : Der Koordinationspolyeder des Kaliumions.
Die Ellipsoide der anisotropen Temperaturbewegung sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit maßstäblich gezeichnet.

Die wesentlichen Strukturelemente im KSbS_2 sind ψ -trigonale Bipyramiden, die auch im $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ beobachtet und bereits diskutiert wurden. Die Bindungslängen und -winkel stimmen, wie Tab. 29 zeigt, sehr gut mit den entsprechenden Werten im $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ überein. Im KSbS_2 hat der Koordinationspolyeder lediglich höhere Symmetrie, da Antimon speziell sitzt und alle Schwefelatome zur selben kristallographischen Lage gehören. Auch im KSbS_2 verhält sich somit dreiwertiges Antimon gegenüber vier Schwefelpartnern wie nach dem Gillespie-Nyholm-Konzept zu erwarten. Daß sich in zwei insgesamt so unterschiedlichen und niedrig symmetrischen Strukturen gleiche Baueinheiten finden, ist eine starke Stütze für dieses Konzept.

Tabelle 29 Vergleich der ψ -trigonalen Bipyramiden im KSbS_2 (linke Spalte) und $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ (rechte Spalte)

äquatoriale Bindungen (in Å)	2.41 (2mal)	2.51, 2.43
axiale Bindungen (in Å)	2.76 (2mal)	2.74, 2.73
Winkel (in Grad) $\text{S}(\text{äq})-\text{Sb}-\text{S}(\text{äq})$	102.4	96.5
Winkel (in Grad) $\text{S}(\text{ax})-\text{Sb}-\text{S}(\text{ax})$	173.7	167.1
Winkel (in Grad) $\text{S}(\text{äq})-\text{Sb}-\text{S}(\text{ax})$	90.6 (2mal) 85.5 (2mal)	89.3, 81.3; 86.1, 86.2

Im KSbS_2 ist nun durch Kantenverknüpfung solcher ψ -trigonalen Bipyramiden ein völlig neues Prinzip der Kettenbildung verwirklicht. In den Strukturen stöchiometrisch analog zusammengesetzter Verbindungen, wie z.B. KFeS_2 (18) oder KInTe_2 (19) liegen zwar auch Kettenmoleküle vor, die durch Alkaliionen getrennt sind. Diese werden aber aus kantenverknüpften Tetraedern gebildet. Die im KSbS_2 gefundene Anordnung der Kettenmoleküle zueinander wird dabei sicher in hohem Maße durch die Kaliumionen induziert, die eine sehr befriedigende oktaedrische Koordination mit annähernd gleichen K-S-Abständen erreichen. Antimon-Schwefel-Wechselwirkungen zwischen benachbarten Ketten, wie sie im Sb_2S_3 diskutiert werden, können nur eine sehr geringe Rolle spielen. Die kürzesten Sb-S-Abstände zwischen verschiedenen Ketten betragen 3.89 Å , während im Sb_2S_3 Abstände zwischen 3.37 Å und 3.64 Å (16) gefunden werden.

C.3.3 Die Struktur des $\text{K}_1\text{SbS}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3$

a) Aufnahmemethoden und Bestimmung der Gitterkonstanten und der Raumgruppe

Der für die Röntgenaufnahmen ausgewählte und in einem Markröhrchen eingeschmolzene hexagonal-prismatische Kristall war etwa 0,8 mm lang und hatte einen Durchmesser von ca. 0,1 mm. Der Kristall wurde in einer integrierenden Weissenbergkammer so orientiert, daß die Prismenhauptachse, die der kristallographischen c-Achse entspricht, mit der Drehachse der Kammer zusammenfiel. Auf diese Weise wurden mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung integrierte Weissenbergaufnahmen der hk0-, hk1- und hk2-Schicht gewonnen. Nach Umsetzen des Kristalls in eine integrierende Precession-Kammer wurde mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung die h0l-Schicht aufgenommen. Alle integrierten Reflexe wurden mit einem Mikrodensitometer vermessen. Von jeder Schicht standen dabei drei unterschiedlich belichtete Aufnahmen zur Verfügung, über die dann nach der Angleichung gemittelt wurde.

Aus den Aufnahmen ließ sich die Lauesymmetrie 6/m ableiten. Systematische Auslösungen waren lediglich bei der 00l-Serie zu beobachten:

Reflexe 00l nur vorhanden für $l = 2n$.

Mit diesen Interferenzbedingungen und der Laue-Symmetrie 6/m sind die Raumgruppen $P6_3$ und $P6_3/m$ verträglich. Wie später gezeigt wird, führen geometrische Überlegungen eindeutig zur Raumgruppe $P6_3$.

Zur Verfeinerung der Strukturparameter sowie zur sicheren Fixierung der Sauerstoffatome wurde ein weiterer Kristall auf einem automatischen Zweikreisdiffraktometer mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung vermessen. Der Kristall hatte etwa dieselben Dimensionen, wie der für die Filmaufnahmen verwendete. Die Prismenachse wurde in die Drehachse des Zweikreisdiffraktometers gelegt, dessen Aufnahmegeometrie der einer Weissenberg-Kammer völlig entspricht. Etwa 2100 symmetrieunabhängige Reflexe wurden abgetastet und verfeinerte Gitterparameter bestimmt. Die erhaltenen Achslängen sind in Tabelle 30 zusammen mit den anderen kristallographischen Daten aufgeführt.

Tabelle 30 Kristallographische Daten des $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$

Hexagonal:	$a = 14.256 \pm 0.005 \text{ \AA};$
	$c = 5.621 \pm 0.002 \text{ \AA};$
	$c/a = 0.394;$
V_{EZ}	$= 989.3 \text{ \AA}^3; \quad z = 2;$
$d_{r\ddot{o}}$	$= 4.24 \text{ g/cm}^3; \quad d_{exp} = 4.16 \text{ g/cm}^3;$
Interferenzbedingungen:	
Reflexe nur vorhanden für	$00l: l = 2n;$
Raumgruppe:	$P6_3 - C_6^6.$

b) Herleitung der Atomparameter

Aus der experimentell bestimmten Dichte errechnen sich zwei Formeleinheiten $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$ in der Elementarzelle. Es mußten also 14 Antimonatome, 18 Sauerstoffatome, 6 Schwefelatome und 6 Kaliumatome in der Zelle lokalisiert werden. Die Raumgruppe $P6_3/m$ unterscheidet sich von $P6_3$ dadurch, daß Spiegelebenen die c-Achse in der Höhe $z = 1/4$ und $z = 3/4$ senkrecht schneiden. Das bedeutet, daß die Atome in dieser Raumgruppe in Richtung der c-Achse im allgemeinen paarweise mit maximalem Abstand $c/2$ übereinanderliegen müssen. Lediglich bei den drei folgenden speziellen Lagen besteht dieser Zwang nicht:

$$\begin{array}{lll} 6h \ m & x, y, 1/4; & -y, x-y, 1/4; \quad y-x, -x, 1/4; \\ & -x, -y, 3/4; & y, y-x, 3/4; \quad x-y, x, 3/4; \end{array}$$

$$2d \ \bar{6} \quad 2/3, 1/3, 1/4; \quad 1/3, 2/3, 3/4;$$

$$2c \ \bar{6} \quad 1/3, 2/3, 1/4; \quad 2/3, 1/3, 3/4;$$

Da ein Atomabstand von maximal $c/2 = 2.81 \overset{0}{\text{\AA}}$ weder für Antimonatome, noch für Kalium- und Schwefelatome möglich ist, könnten diese Atome in der Raumgruppe $P6_3/m$ nur auf eine der beiden zweizähligen Lagen 2d und 2c und auf die spezielle sechszählige Lage 6h verteilt werden. Die daraus resultierende Anordnung der Antimon-, Schwefel- und Kaliumatome in ebenen Schichten (z-Parameter nur $1/4$ oder $3/4$) ist äußerst unwahrscheinlich. Es wurde daher von Beginn an versucht, die Struktur in

der niedriger symmetrischen Raumgruppe $P6_3$ zu beschreiben.

Zur Lösung der Struktur wurden Pattersonprojektionen auf die u,v - und u,w -Ebene berechnet. Sie sind in den Abb. 26 u. 27 dargestellt. Die Projektionen können mit Hilfe der Ableitungen des Anhangs E.2.3 (S. 182) gedeutet werden.

Die Punktlagen, die in der Raumgruppe $P6_3$ zur Verfügung stehen, sind in Tab. 59, Anhang S. 182 aufgeführt. Die spezielle Lage 2a mit $0,0,z$; $0,0,1/2+z$ scheidet als mögliche Antimonlage aus, da wie bereits erwähnt, in c -Richtung keine zwei Antimonatome mit maximalem Abstand $c/2$ übereinanderliegen dürfen. Aus demselben Grund darf die Lage 2b mit $1/3,2/3,z$; $2/3,1/3,1/2+z$; nur einmal besetzt werden. Daß sie auch besetzt sein muß, folgt zwingend aus der Stöchiometrie. Die restlichen zwölf Antimonatome besetzen dann zweimal die Lage 6c. Um die Konsequenzen dieser Atomverteilung für die berechnete u,v -Pattersonprojektion diskutieren zu können, muß die Projektion zunächst wieder skaliert werden. Nach den Regeln von S. 28 erhält man bei einer beobachteten Nullpunktshöhe von 440 für den Skalierungsfaktor

$$K = \frac{440}{6x18^2 + 14x48^2 + 18x10^2 + 6y18^2} = 1,2x10^{-2}.$$

Eine Verfälschung der Nullpunktpeaks durch zusätzliche Sb-Sb-Vektoren ist infolge der kurzen c -Achse auszuschließen. Mit Hilfe der Tab. 64, Anhang S. 190, in der die Vektorkoordinaten zusammengestellt sind, lassen sich die Bedingungen für Sb-Sb-Vektoren ableiten, die in der $hk0$ -Projektion zusätzlich zum Ursprungspeak beitragen könnten. Überprüft werden müssen die Interkombinationen $2b,6c$, $2b/6c$ und $6c/6c$.

Die Interkombinationen $2b$ und $6c$ liefern außer den bei der Nullpunktsummation bereits erfaßten Punkten $0,0,0$ keine weiteren Beiträge zum Ursprungspeak. Bei $6c$ wäre das ja nur möglich für $x = y = 0$.

Die Interkombinationen $2b/6c$ scheiden ebenfalls aus; nur für $x \sim 1/3$, $y \sim 2/3$, bzw. $x \sim 2/3$, $y \sim 1/3$ würden zusätzliche Nullpunktvektoren entstehen. Eine derartige Konzentration von Antimonatomen in unmittelbarer Nähe der speziellen Lage $1/3,2/3,z$; $2/3,1/3,1/2+z$ ist aber auszuschließen.

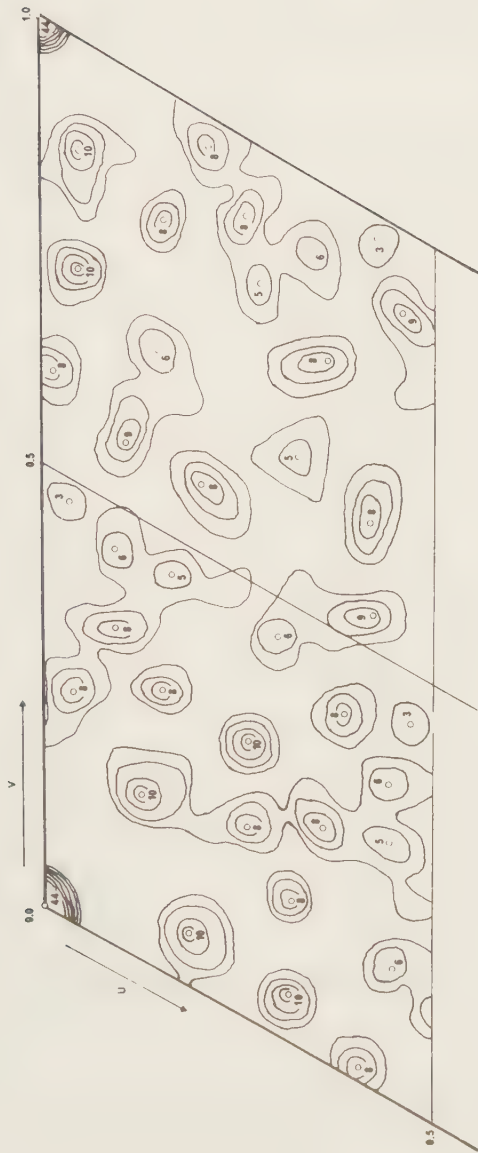


Abb. 26 $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$: Pattersonprojektion auf die u,v -Ebene. Niveaulinien im Abstand von 3 rel. Einheiten
(bei hohen Peaks sind die innersten Linien nicht eingezeichnet).



Abb. 27 $K_2SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$: Pattersonprojektion auf die u, w -Ebene. Niveaulinien im Abstand von 10 rel. Einheiten (bei hohen Peaks sind die innersten Linien nicht eingezeichnet).

Die Interkombinationen 6c/6c würden nur dann Nullpunktvektoren liefern, wenn die x,y-Parameter der beiden Punktlagen identisch wären. Folgende Umformungen sollen dies zeigen:

	Interkombination	Bedingung für Nullpunktvektoren	
(1)	u,v	$x_1 - x_2 = 0;$	$x_1 = x_2;$
		$y_1 - y_2 = 0;$	$y_1 = y_2;$
(2)	a,b	$x_1 + x_2 = 0;$	$x_1 = -x_2;$
		$y_1 + y_2 = 0;$	$y_1 = -y_2;$
(3)	b-x ₁ , -a + y ₂	$y_1 + y_2 - x_1 = 0;$	$x_1 = y_1 + y_2;$
		$-x_1 - x_2 + y_2 = 0;$	$x_1 = -x_2 + y_2;$
(4)	b-x ₂ , -a + y ₁	$y_1 + y_2 - x_2 = 0;$	$x_2 = y_1 + y_2;$
		$-x_1 - x_2 + y_1 = 0;$	$x_2 = -x_1 + y_1;$
(5)	v-x ₁ , -u - y ₂	$y_1 - y_2 - x_1 = 0;$	$x_1 = y_1 - y_2;$
		$-x_1 + x_2 - y_2 = 0;$	$x_1 = x_2 - y_2;$
(6)	v+x ₂ , -u + y ₁	$y_1 - y_2 + x_2 = 0;$	$x_2 = y_2 - y_1;$
		$-x_1 + x_2 + y_2 = 0;$	$x_2 = x_1 - y_1;$

zu (2): Die Punkte x₂, y₂ und -x₂, -y₂ sind in der u,v-Projektion symmetrieäquivalent und führen daher zu einer identischen Lagebesetzung.

zu (3): Die durch die Gleichungen $x_1 = y_1 + y_2$ und $x_1 = -x_2 + y_2$ implizierten Bedingungen

$$x_1 = y_1 + y_2$$

$$x_2 = -y_1$$

liefern folgende Lageparameter:

$$\text{I: } y_1 + y_2, y_1$$

$$\text{II: } -y_1, y_2$$

Da sich I durch Anwendung der Raumgruppensymmetrieoperation -Y, X-Y in II überführen läßt, führen beide Punkte wieder zu einer identischen Besetzung. Analoge Ableitungen zeigen auch für (4), (5) und (6), daß nur bezüglich der x,y-Parameter identische Besetzungen der Punktlage 6c zu Nullpunktvektoren führen.

Eine doppelte Besetzung der Punktlage 6c mit zwei verschiedenen z-Parametern ist aus den erörterten geometrischen Gründen für Antimon-, Kalium- und Schwefelatome aber nicht möglich. Damit ist sichergestellt, daß der berechnete Skalenfaktor $K \approx 1,2 \times 10^{-2}$ zuverlässige Werte liefert. Für einen Sb-Sb-Vektor der Multiplizität 1 sind somit Peakhöhen von $K \times 48^2 \sim 26$ zu erwarten. Die geforderte Besetzung der Lage 2b mit zwei Antimonatomen muß sich gemäß Tab. 64, Anhang S. 190 in der u,v-Projektion durch Peaks der Höhe ~ 26 bei $1/3, 2/3$ und $2/3, 1/3$ zu erkennen geben. Gefunden werden Peaks der Höhe 50. Die Besetzung der Lage 2b ist daher mit der Pattersonprojektion verträglich. Daß die gefundene Peakhöhe weit über der erwarteten liegt, muß durch zusätzliche Vektoren verursacht sein.

Zur Lokalisierung der restlichen 12 Antimonatome müssen nun die zwei x,y-Koordinatenpaare gefunden werden, die sowohl einzeln die Interkombinationen der Lage 6c und die Interkombinationen 6c/2b erfüllen, als auch zusammen die Interkombinationen 6c/6c.

Der Schlüssel zur Lösung dieses Problems liegt in jenen Interkombinationen der Lage 6c, die im Pattersonraum zur Besetzung der Punktlage 6k (Raumgruppe P6/m) mit x,y,1/2 führen und damit den Kristallraum direkt in eine Ebene des Pattersonraums projizieren (vgl. Tab. 64, Anhang S. 190 und Tab. 60, Anhang S. 183).

Jeder Peak u,v der asymmetrischen Einheit der u,v-Pattersonprojektion, der von der Höhe her geeignet ist, kann daher zunächst als Repräsentant einer Antimonlage mit $x=u, y=v$ angesehen werden. Unter asymmetrischer Einheit ist die Menge jener Peaks zu verstehen, aus denen durch Anwendung der Symmetrioperationen der Raumgruppe P6/m und durch Translation um ganze Gittervektoren der gesamte Pattersonraum erzeugt werden kann. Im vorliegenden Falle der u,v-Projektion ist die anzuwendende Symmetrioperation die sechszählige Drehung.

In Tab. 31 sind die Koordinaten und Höhen sämtlicher Peaks der asymmetrischen Einheit der u,v-Projektion aufgeführt, deren Höhen über 10 rel. Einheiten liegen. Die erwartete Peakhöhe für die Interkombinationen u-x,v-y beträgt wegen der Multiplizität 2 ungefähr $2 \times 26 = 52$. Damit kommen alle in Tab. 31 aufgelisteten Peaks in Frage, mit Ausnahme der letzten zwei:

Tabelle 31 Koordinaten und Höhen der Peaks in der u,v-Pattersonprojektion
(asymmetrische Einheit)

Koordinaten		Peakhöhe	Koordinaten		Peakhöhe
u	v		u	v	
0,19	0,06	100	0,45	0,35	60
0,32	0,06	100	0,30	0,45	60
0,40	0,02	80	0,43	0,54	90
0,32	0,16	80	0,38	0,50	50
0,45	0,15	60	0,21	0,57	80
0,37	0,27	80			
0,26	0,22	80	0,48	0,44	30
0,45	0,28	50	1/3	2/3	50

Die Peakhöhe von 30 liegt zu weit unter dem erwarteten Wert, die spezielle Lage $1/3, 2/3$ scheidet aus.

Aus den verbleibenden 13 Koordinatenpaaren müssen nun die weiteren Interkombinationen der Lage 6c und die Interkombinationen 6c/2b berechnet und auf ihre Verträglichkeit mit der Pattersonprojektion hin überprüft werden.

In Tab. 32 sind für jedes Koordinatenpaar die Peakhöhen gelistet, die für die einzelnen Interkombinationen 6c und 6c/2b (siehe Tab. 64, Anhang S. 190) gefunden wurden.

Dabei ist zu beachten, daß für die Kombination $2x, 2y$ mit der Multiplizität 1 nur Peakhöhen von etwa 26 gefordert werden, für die anderen Kombinationen dagegen die doppelte Höhe. Die Multiplizität 2 für die Interkombinationen 2b/6c ergibt sich daraus, daß in der u,v-Projektion jeweils zwei Punkte der Lage 12 I zusammenfallen (vgl. Tab. 64, Anhang S. 190). Dasselbe gilt auch für die Interkombinationen 6c/6c.

Tab. 32 ist zu entnehmen, daß nur drei Koordinatenpaare alle Interkombinationen erfüllen. Bei dem Koordinatenpaar 0,38,0,50 versagt lediglich Kombination $2x, 2y$. Sie liegt aber in unmittelbarer Nähe eines Peaks. Da außerdem Peakhöhen von 26 im Vergleich zum durchschnittlichen Niveau der Funktionswerte schon recht gering sind, soll diese Kombination noch nicht verworfen werden. Alle anderen Koordinatenpaare sind dagegen mit Sicherheit als mögliche Antimon-x,y-Parameter auszuschließen, da jeweils mindestens zwei Kombinationen der Multiplizität 2 nicht erfüllt sind.

Tabelle 32 Die Peakhöhen der Interkombinationen 6c und 6c/2b
(Peakhöhen unter 10 rel. Einheiten werden mit 0 aufgeführt)

Multiplizität und Koordinaten der Interkomb.	0.19,0.06	0.32,0.06	0.40,0.02	0.32,0.16	0.45,0.15
x,y; 2	100	100	80	80	60
x+y,2y-x; 2	0	50	70	0	0
2x,2y; 1	0	30	30	20	0
x-1/3,y-2/3; 2	0	70	50	0	0
y+1/3,y+2/3; 2	0	50	80	0	10
Multiplizität und Koordinaten der Interkomb.	0.37,0.27	0.26,0.22	0.45,0.28	0.45,0.35	0.30,0.45
x,y; 2	80	80	50	60	60
x+y,2y-x; 2	0	0	50	0	0
2x,2y; 1	0	0	60	0	0
x-1/3,y-2/3; 2	0	0	60	10	20
x+1/3,y+2/3; 2	50	0	50	30	0
Multiplizität und Koordinaten der Interkomb.	0.43,0.54	0.38,0.50	0.21,0.57		
x,y; 2	90	50	80		
x+y,2y-x; 2	0	60	40		
2x,2y; 1	0	0 (aber Peaknähe)	30		
x-1/3,y-2/3; 2	0	50	0		
x+1/3,y+2/3; 2	0	40	0		

Folgende vier Koordinatenpaare müssen daher weiter untersucht werden:

- (1) 0,32,0,06;
- (2) 0,40,0,02;
- (3) 0,45,0,28;
- (4) 0,38,0,50; (weniger wahrscheinlich).

Es wurden nun alle 6c/6c-Interkombinationen berechnet, die zwischen je zwei dieser vier Koordinatenpaare möglich sind. Die dafür gefundenen Peakhöhen sind in Tab. 33 aufgeführt.

Tabelle 33 Peakhöhen der Interkombinationen 6c/6c
(Peakhöhen unter 10 rel. Einheiten werden mit 0 aufgeführt)

Multiplizität und Koordinaten der Interkombinationen		(1) $x_1=0,32,$ $y_1=0,06;$ (2) $x_2=0,40,$ $y_2=0,02;$	(1) $x_1=0,32,$ $y_1=0,06;$ (3) $x_2=0,45,$ $y_2=0,28;$	(1) $x_1=0,32,$ $y_1=0,06;$ (4) $x_2=0,38,$ $y_2=0,50;$
u,v;	2	0	0	0
a,b;	2	70	0	60
b-x ₁ , -a+y ₂ ;	2	60	0	0
b-x ₂ , -a+y ₁ ;	2	30	0	10
v-x ₁ , -u-y ₂ ;	2	50	0	40
v+x ₂ , -u+y ₁ ;	2	20	10	90
Multiplizität und Koordinaten der Interkombinationen		(2) $x_1=0,40,$ $y_1=0,02;$ (3) $x_2=0,45,$ $y_2=0,28;$	(2) $x_1=0,40,$ $y_1=0,02;$ (4) $x_2=0,38,$ $y_2=0,50;$	(3) $x_1=0,45,$ $y_1=0,28;$ (4) $x_2=0,38,$ $y_2=0,50;$
u,v;	2	60	0	0
a,b;	2	60	0	40
b-x ₁ , -a+y ₂ ;	2	80	0	50
b-x ₂ , -a+y ₁ ;	2	60	0	0
v-x ₁ , -u-y ₂ ;	2	60	0	0
v+x ₂ , -u+y ₁ ;	2	70	0	50

Dieser Tabelle ist als eindeutiges Ergebnis der Pattersonanalyse zu entnehmen, daß nur die Koordinatenpaare (2) und (3) für eine Antimonbesetzung in Frage kommen. Damit liegen die x,y -Parameter aller Antimonatome fest:

2 Sb I auf 2b mit $x = 0.333$, $y = 0.667$;

6 Sb II auf 6c mit $x = 0.40$, $y = 0.02$;

6 Sb III auf 6c mit $x = 0.45$, $y = 0.28$.

Mit diesen Parametern ergab sich für den $hk0$ -Weissenbergäquator mit 128 Reflexen ein konventioneller Richtigkeitsquotient von 0.36. Die bereits recht gute Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten F -Werten ließ erwarten, daß eine Fouriersynthese, allein mit den Antimonparametern gerechnet, die Positionen der übrigen Atome enthüllen würde.

In Abb. 28 ist die Fourierprojektion auf die x,y -Ebene dargestellt, die mit den abgeleiteten Antimonparametern berechnet wurde. Neben den scharfen Maxima der gesetzten Antimonatome sind in dieser Projektion weitere Peaks aufgelöst, die jeweils eine sechszählige Lage bilden. Ihre Koordinaten und relativen Elektronendichtehöhen sind für die asymmetrische Einheit in Tab. 34 zusammen mit der getroffenen Zuordnung aufgeführt.

Tabelle 34 Zuordnung der Maxima der x,y -Fourierprojektion

Peaknr.	Peakkoordinaten	Peakhöhen	Zuordnung
(1)	0.18, 0.28	90	K
(2)	0.23, 0.36	50	0(I)
(3)	0.06, 0.36	80	0(II)/0(III)
(4)	0.36, 0.53	80	S
(5)	0.33, 0.67	340	Sb(I)
(6)	0.38, 0.40	390	Sb(II)
(7)	0.17, 0.45	380	Sb(III)

Erläuterung: Die in der Tabelle aufgeführten Parameter der Sb(II)- und Sb(III)-Atome sind durch die Symmetrieeoperation $Y, Y-X$ mit den aus der Pattersonprojektion abgeleiteten Parametern verknüpft.

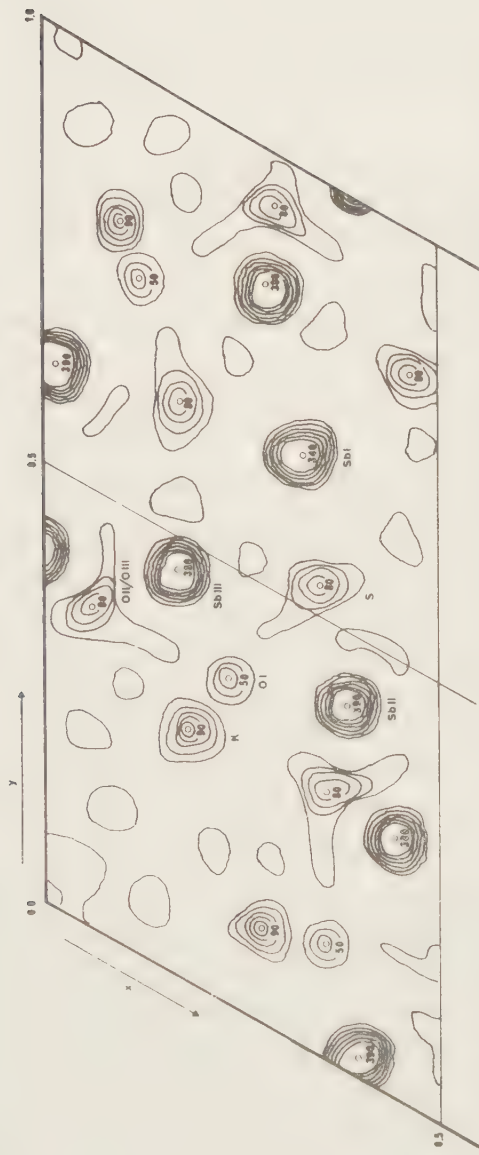


Abb. 28 $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$; Fourierprojektion auf die x,y-Ebene. Phasierung mit 14 Antimonatomen. Niveaulinien im Abstand von 20 rel. Einheiten (bei hohen Peaks sind die inneren Linien nicht eingezeichnet).

Je drei Peaks der Lage (4) (vgl. Tab. 34) sind um die beiden speziell sitzenden Sb(I)-Atome als Zentrum trigonal angeordnet, mit Abständen, wie sie für die Projektion einer SbS_3 -Pyramide etwa zu erwarten sind. Diesen Peaks wurden daher Schwefelatome zugeordnet.

Die Peaks der Lage (1) sind durch die vorgelagerten Peaks (2) von den Antimonatomen abgeschirmt. Es lag daher nahe, die Peaks (1) mit der relativen Elektronendichtehöhe 90 als Abbildungen der Kaliumatome zu deuten, die Peaks (2) mit der relativen Höhe 50 als Abbildungen der Sauerstoffatome.

Die restlichen zwei von der Stöchiometrie geforderten sechszähligen Sauerstofflagen mußten dann mit annähernd gleichen x,y-Parametern die Peaks der Lage (3) bilden. Die beobachtete Elektronendichtehöhe von 80 ließ sich dabei gut als Projektion von zwei in z-Richtung übereinandersitzenden Sauerstoffatomen auf die x,y-Ebene deuten.

Der mit diesem Modell errechnete R-Wert von 0.18 erhärtete die getroffene Zuordnung.

Zur Ableitung der z-Parameter der Antimonatome konnte auf eine quantitative Auswertung der schlecht aufgelösten u,w-Pattersonprojektion verzichtet werden. Die in Abb. 27 dargestellte Projektion weist relevante Peakhöhen nur im Bereich $-0.12 < w < 0.12$ (bzw. $0.88 < w < 1.12$) und im Bereich $0.38 < w < 0.62$ auf. Die Schwerpunkte der in u-Richtung verschmierten Peaks liegen auf den Spiegelgeraden bei $w = 0$ und $w = 1/2$. Tab. 64, Anhang S. 190 ist zu entnehmen, daß alle Atome in der Elementarzelle dazu beitragen, weil die Interkombinationen jeder Lage für sich nur die speziellen Werte $w = 0$ und $w = 1/2$ liefern. Für Interkombinationen zwischen den Punktlagen sind dagegen Peaks mit allgemeinen w-Koordinaten zu erwarten.

Für die z-Parameterdifferenzen der Antimonatome kommt nun lediglich der oben angeführte, sehr begrenzte w-Bereich in der Umgebung der Spiegelgeraden in Frage, da nun dort merkbare Peakhöhen gefunden werden. Die Raumgruppensymmetrie erlaubt zudem freie Wahl des Ursprungs in Richtung der sechszähligen Achse, so daß nur die z-Parameter von zwei Sb-Atomen bestimmt werden mußten. Dieses Problem ließ sich über trial-and-error-Rechnungen lösen. Sie ergaben für die z-Parameter der Sb-Atome der allgemeinen Lage nahezu identische Werte, während sich die Differenz zum z-Parameter der speziellen Lage zu 0.62 errechnete. Nach willkürlicher Fixierung des z-Parameters der speziellen Lage bei 0.75 ergab sich für die z-Parameter der anderen Antimonatome 0.13. Der konventionelle R-Wert für dieses Strukturmodell betrug 0.31.

Tabelle 35 Kristallographische Daten und verfeinerte Strukturparameter
des $K_3SbS_3 \cdot 3 Sb_2O_3$

Hexagonal: $a = 14.256 \pm 0.005 \text{ \AA}$

$c = 5.621 \pm 0.002 \text{ \AA}$

$c/a = 0.394$

$V_{EZ} = 989.3 \text{ \AA}^3$

$d_{r\ddot{o}} = 4.24 \text{ g/cm}^3$

$z = 2$

$d_{exp} = 4.16 \text{ g/cm}^3$

Raumgruppe: $P6_3 - C_6^2$

Lageparameter:

		x	y	z
2 Sb (I)	in 2(b)	0.3333	0.6667	0.7500
6 Sb (II)	in 6(c)	0.3888(1)	0.4035(1)	0.1319(8)
6 Sb (III)	in 6(c)	0.1679(1)	0.4505(1)	0.1327(9)
6 K	in 6(c)	0.1817(3)	0.2794(3)	0.6341(21)
6 S	in 6(c)	0.3648(5)	0.5322(5)	0.5864(54)
6 O (I)	in 6(c)	0.2287(9)	0.3546(9)	0.1268(47)
6 O (II)	in 6(c)	0.0630(15)	0.3571(15)	0.8908(30)
6 O (III)	in 6(c)	0.0670(17)	0.3616(16)	0.3950(33)

Temperaturfaktoren (zur Definition des Temperaturfaktors siehe Anhang S. 164):

	U 11	U 22	U 33	U 23	U 13	U 12
Sb (I)	0.0180(5)	0.0180(5)	0.0274(12)	0.0	0.0	0.0090(3)
Sb (II)	0.0114(3)	0.0091(3)	0.0118(4)	0.0012(4)	0.0007(9)	0.0053(3)
Sb (III)	0.0121(4)	0.0114(4)	0.0190(5)	0.0005(9)	0.0013(10)	0.0063(3)
K	0.0182(14)	0.0247(16)	0.0189(16)	-0.0016(38)	0.0035(35)	0.0136(13)
S	0.0292(25)	0.0152(19)	0.1438(169)	0.0031(59)	0.0231(71)	0.0129(19)
O (I)	0.0133(18)					
O (II)	0.0105(29)					
O (III)	0.0158(36)					

Zuverlässigkeitsindex über 1869 Reflexe: 0.089

Die z-Parameter der übrigen Atome konnten aus Modellbetrachtungen und sukzessiven dreidimensionalen Fouriersynthesen abgeleitet werden. Sie sind Tab. 35 zu entnehmen.

c) Verfeinerung der Atomparameter

Mit den Massenschwächungskoeffizienten von Sb, K, S und O, die in den International Tables, Bd. III, S. 162 (9) tabelliert sind, errechnet sich für die Verbindung $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$ bei Verwendung von MoK_{α} -Strahlung der lineare Schwächungskoeffizient μ zu $109 [cm^{-1}]$. Der vermessene hexagonal-prismatische Kristall mit einem Durchmesser von etwa 0.1 mm kann in sehr guter Näherung als ideal zylindrisch angesehen werden. Die Intensitäten, die bis zu einem equ-inclination-Winkel von 30^0 aufgenommen worden waren, wurden daher mit den Absorptionsfaktoren korrigiert, die in den International Tables, Band II, S. 295 f. (9) für $\mu \cdot r$ -Werte (r = Radius des Zylinders) von 0.5 und 0.6 aufgeführt sind. Die Korrektur verändert die gemessenen Intensitäten nur geringfügig, die F-Werte in vernachlässigbarer Weise.

Zunächst wurden in mehreren Least-squares-Zyklen (Programmsystem von G.M. Sheldrick (17)), lediglich die freien Lageparameter der Antimonatome und ein allgemeiner Skalierungsfaktor verfeinert. Dann wurden die Lageparameter der leichteren Atome freigegeben und schließlich wurden alle Positionsparameter und der Skalierungsfaktor gleichzeitig variiert. Für dieses verfeinerte Strukturmodell ohne Berücksichtigung der Temperaturbewegung betrug der konventionelle R-Wert über alle 2100 symmetrieunabhängigen Reflexe 0.24. Nach Einführen isotroper Temperaturfaktoren, die zunächst allein, dann zusammen mit dem Skalierungsfaktor und schließlich auch gemeinsam mit den Positionsparametern in sukzessiven Rechengängen verfeinert wurden, betrug der R-Wert 0.12. Die Positionsparameter des Schwefels und der Sauerstofflagen änderten sich bei Einführung der Temperaturfaktoren merklich, während die Antimon- und Kaliumlageparameter nahezu unverändert blieben. Vor der abschließenden Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren wurden 230 Reflexe als nicht beobachtet eingestuft und ausgesondert, für die galt:

$F_{obs} \leq 2\sigma F_{obs}$ (σF_{obs} ist die aus der Zählrohrstatistik abgeleitete Standardabweichung des beobachteten F-Werts).

Mit den verbliebenen 1870 Reflexen wurden in drei Least-squares-Zyklen noch einmal der Skalierungsfaktor, die Lageparameter und die isotrophen Temperaturfaktoren verfeinert. Die isotrophen Temperaturfaktoren aller Atome, mit Ausnahme der Sauerstoff-

atome, wurden dann in Koeffizienten anisotroper Temperaturfaktoren umgewandelt und diese in drei abschließenden Least-squares-Zyklen zusammen mit dem Skalierungsfaktor und den isotropen Temperaturfaktoren der Sauerstoffatome variiert. In Tab. 35 sind die erhaltenen Parameter, die zu einem R-Wert von 0,089 führten, zusammengefaßt.

Aus programmtechnischen Gründen (für die Berechnung der Standardabweichungen bei Bindungslängen) wurden für die Verfeinerung andere Sb(II) und Sb(III)-Atome als Repräsentanten der jeweiligen sechszähligen Lagen gewählt, als bei den Pattersonableitungen angegeben. Die in Tab. 35 aufgeführten Sb(II)- und Sb(III)-Parameter der asymmetrischen Einheit werden durch die Raumgruppensymmetrieoperation $Y, Y-X$ in die auf S. 96 abgeleiteten x, y -Parameter von Sb(I) und Sb(II) überführt (vgl. auch die Erläuterung in Tab. 34). Die isotropen Temperaturfaktoren der Sauerstoffatome wurden wegen ihres geringen Streubeitrags und der damit verbundenen größeren Unschärfe in der Lagebestimmung nicht anisotrop verfeinert.

In Tab. 73 des Anhangs E. 3 sind die beobachteten und die berechneten Struktur Faktoren aufgeführt.

d) Beschreibung und Diskussion der Struktur des $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$

In der Struktur des $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$ liegen Röhren der Bruttozusammensetzung Sb_2O_3 vor, die parallel der 6_3 -Achse verlaufen. Sie werden aus Sb-O-Verbänden gebildet, die als Strukturelemente SbO_3 -Pyramiden enthalten. Die Antimonatome haben jeweils drei nächste Sauerstoffnachbarn, die die Basis von geringfügig verzerrten trigonalen Pyramiden bilden, deren Spitzen durch die Antimonatome besetzt sind. Bedingt durch die beiden sechszähligen Sb-Lagen werden zwei Arten solcher SbO_3 -Pyramiden beobachtet. Sie sind mit ihren Atomabständen in Abb. 29 dargestellt (Bindungswinkel siehe Tab. 36). Diese Pyramiden sind über jeweils ein gemeinsames O-Atom zu einem Sb-O-Sechsecknetz verbunden, wie es prinzipiell auch als As-S-Verband im Aüripigment (As_2S_3) beobachtet wird. In der Abb. 30 ist die Sb_2O_3 -Teilstruktur dargestellt. Man erkennt, daß die Antimonspitzen der SbO_3 -Pyramiden alle auf die eine Seite des Sb-O-Sechsecknetzes zeigen. Dadurch wird dieser Sb-O-Verband extrem polar und krümmt sich zu dem geschlossenen Zylinder, den die Abb. 30 in der Seitenansicht zeigt. Zur Verdeutlichung ist in der Abb. 31 ein Schnitt senkrecht zur Zylinderachse dargestellt, in der Abb. 32 blickt man entgegen der c -Richtung in eine Sb_2O_3 -Röhre. Die Innenwand des Zylinders wird aus einem Netz von Sauerstoffatomen (Durchmesser des Sauerstoffzylinders: $9.5 \text{ \AA}$

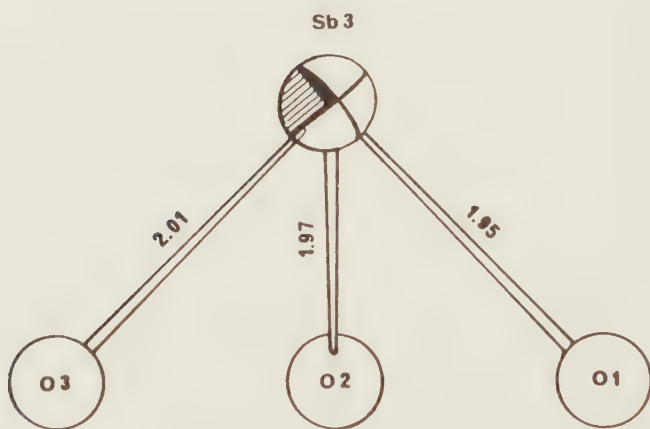
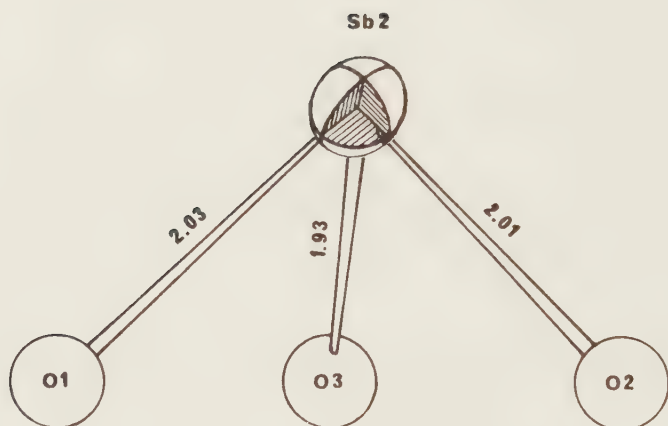


Abb. 29 $\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3$: Darstellung der SbO_3 -Pyramiden.
Die thermischen Ellipsoide der Antimonatome sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit maßstäblich gezeichnet.

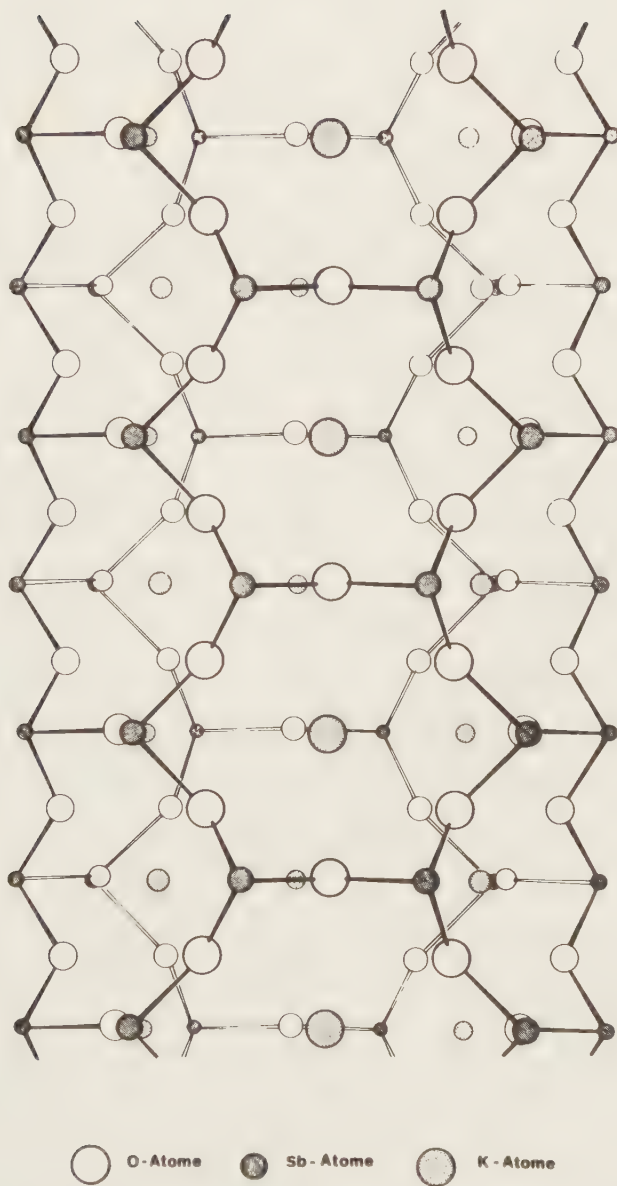


Abb. 30 $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$: Darstellung der Sb_2O_3 -Röhren. (Projektion auf $(10\bar{1}0)$)

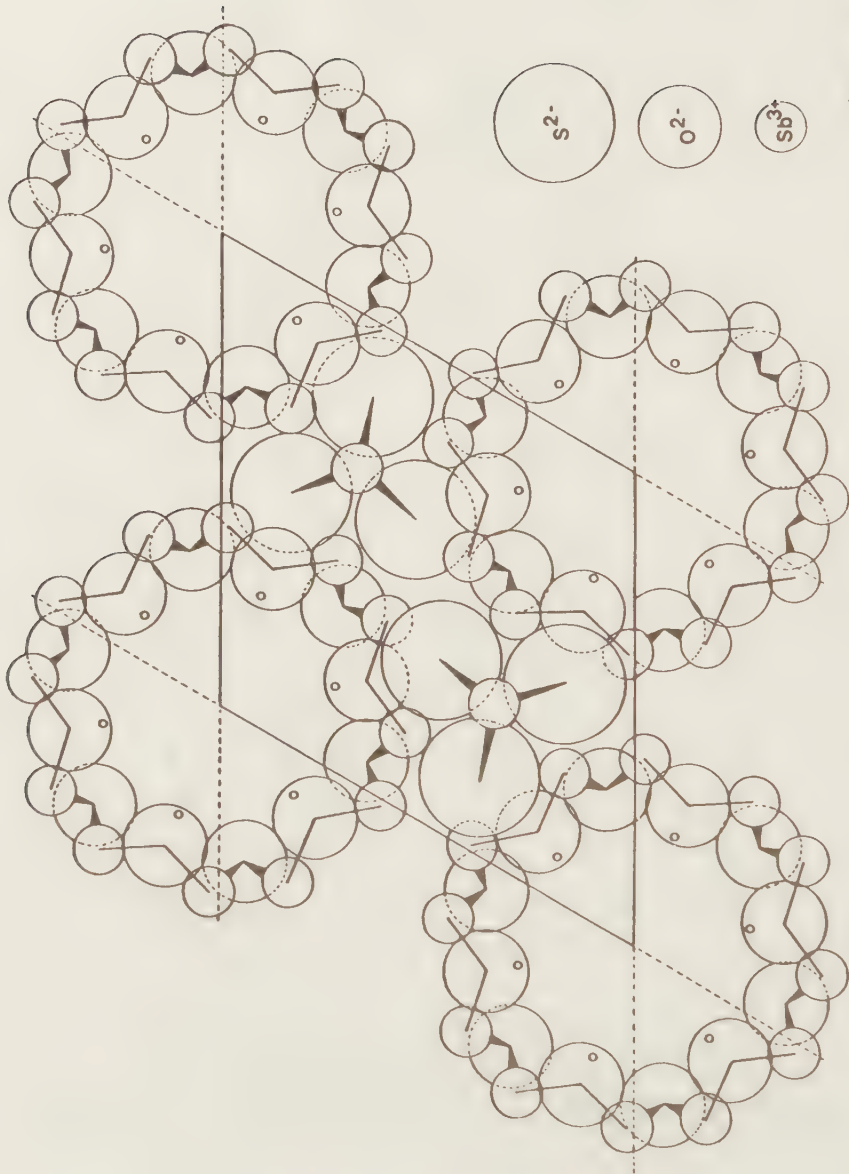


Abb. 31 $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$: Schematische Darstellung der Raumerfüllung (Projektion auf (0001)).

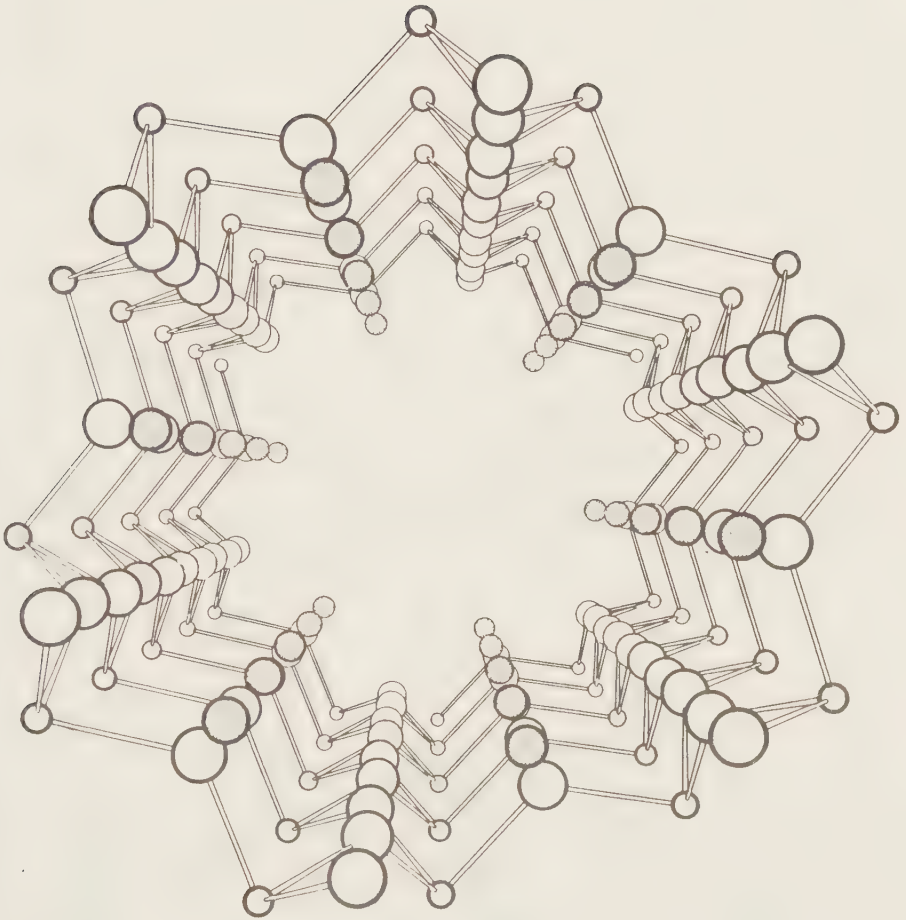


Abb. 32 $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$: Blick in eine Sb_2O_3 -Röhre entgegen der kristallographischen c-Richtung.

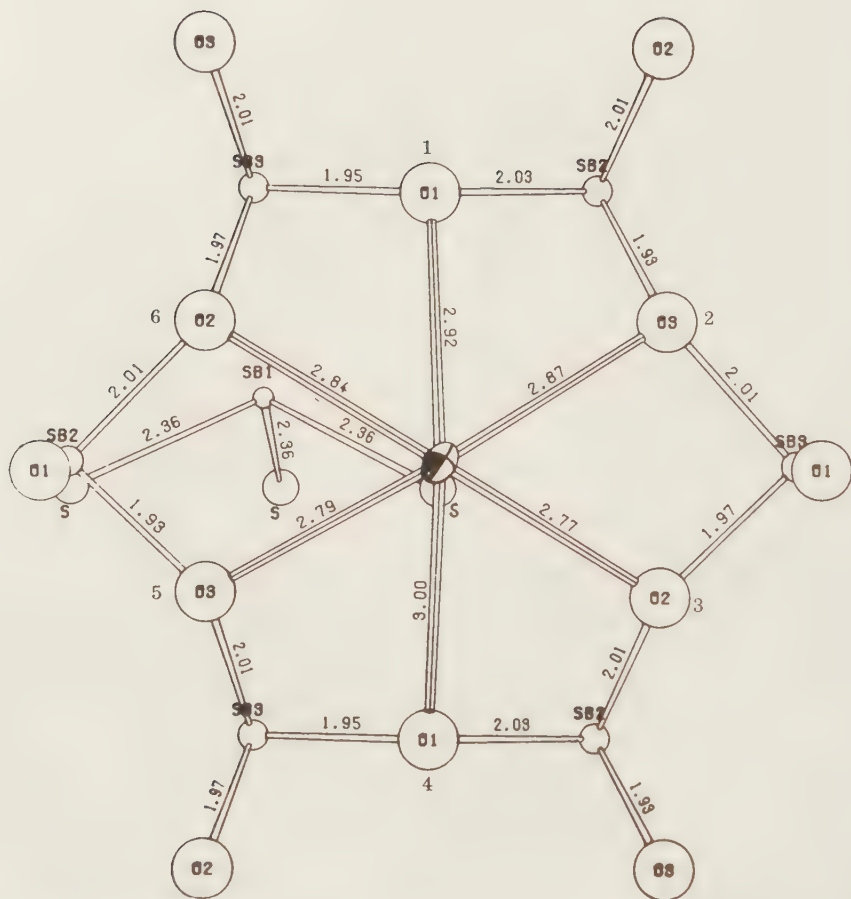


Abb. 33 $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$: Anordnung eines Kaliumions an der Innenwand eines Sb_2O_3 -Zylinders.

bezogen auf O(3), 9,4 Å bezogen auf O(2), 8,9 Å bezogen auf O(1)) mit angenähert hexagonalen und trigonalen Maschen gebildet (vgl. Abb. 30). Im Inneren dieser Röhre jeweils in der Höhe eines Sechseckszentrums sitzen die Kaliumionen. Sie haben untereinander einen Abstand von 4.49 Å. In der Abb. 33 ist ihre Zuordnung zu dem entsprechenden Sb_2O_3 -Zylinderausschnitt dargestellt. Die Abbildung zeigt, daß die sechs Sauerstoffnachbarn der Zylinderwand nur auf der einen Seite des Ions angeordnet sind. Eine siebte Koordinationsstelle des Kaliumions wird von einem außerhalb der Röhre liegenden Schwefelatom des SbS_3^{3-} -Ions im Abstand von 3.24 Å eingenommen.

Die Antimonatome der zweizähligen Lage bilden die Spitzen der trigonal-pyramidalen SbS_3^{3-} -Ionen (Abb. 34), die sie zusammen mit drei Schwefelatomen in einem Abstand von 2.36 Å ausbilden. Der S-Sb-S-Bindungswinkel liegt dabei nahe am idealen Tetraederwinkel. Als S-S-Abstand innerhalb dieser Gruppe errechnen sich 3.77 Å. Diese SbS_3^{3-} -Ionen sitzen zwischen jeweils drei der oben beschriebenen Sb_2O_3 -Röhren. Dabei ist jedes Schwefelatom dieses SbS_3^{3-} -Ions an ein Kaliumion einer jeweils anderen Röhre koordiniert. Über diese Zuordnung sind die Röhren untereinander verknüpft. Die Anordnung der Röhren zueinander ist in der Abb. 35 dargestellt.

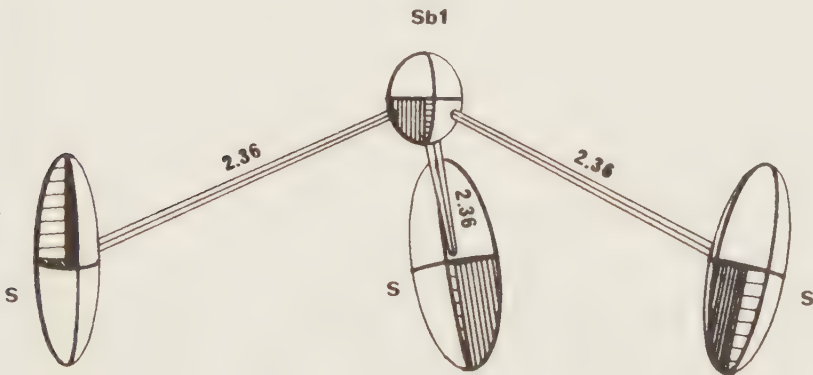


Abb. 34 $\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3$: Darstellung des SbS_3^{3-} -Ions.

Die Ellipsoide der anisotropen Temperaturbewegung sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit maßstäblich gezeichnet.

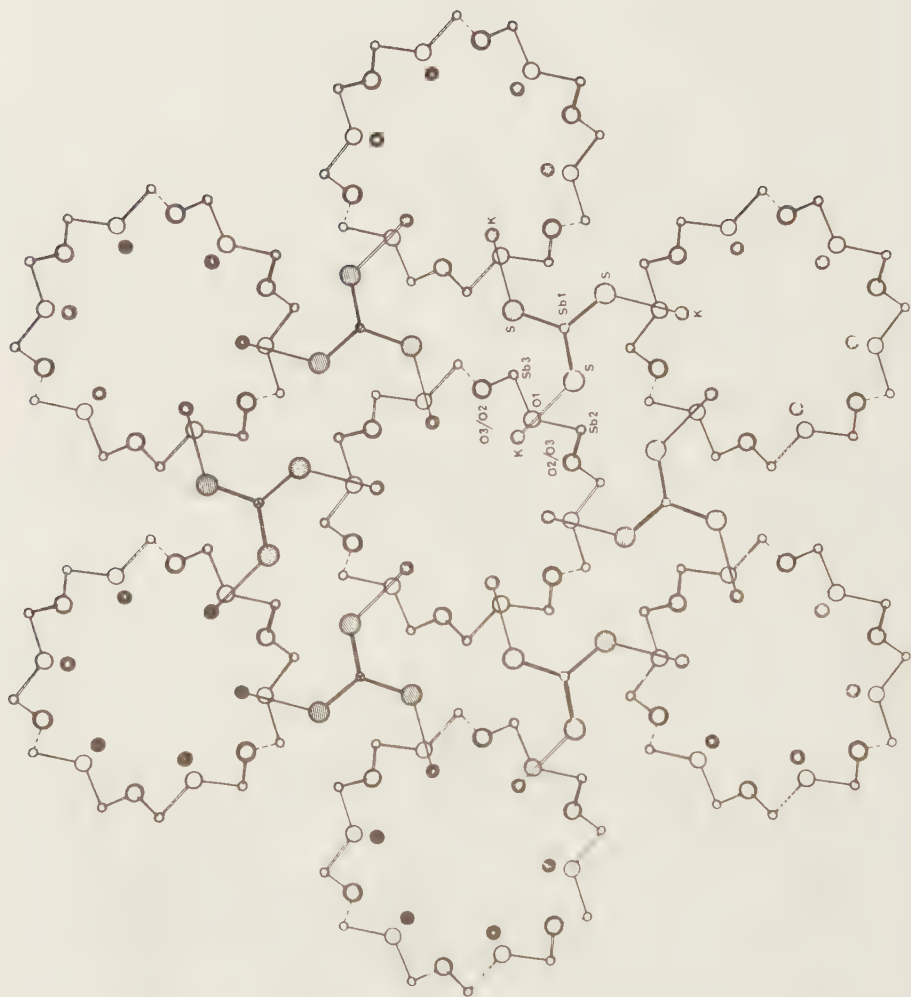


Abb. 35 $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$: Verknüpfung der Sb_2O_3 -Röhren über die Koordinationsbeziehungen zwischen SbS_3^{3-} - und Kaliumionen (Projektion auf (0001)).

Die Sb-O-Abstände des Zylinders errechnen sich zwischen $1.93 \text{ \AA}$ - $2.03 \text{ \AA}$. Sie liegen im gleichen Bereich wie die Sb-O-Abstände im Valentinit ($2.00 \text{ \AA}$) (20) und im Brechweinstein ($1.91 \text{ \AA}$ - $2.25 \text{ \AA}$) (21). Als O-O-Abstände ergeben sich Werte zwischen 2.73 und $2.83 \text{ \AA}$. Die K-O-Abstände berechnen sich zwischen $2.77 \text{ \AA}$ und $2.92 \text{ \AA}$. Im Brechweinstein liegen diese Abstände zwischen $2.58 \text{ \AA}$ und $3.26 \text{ \AA}$ (21 bzw. 22). Die S-O-Abstände liegen in den Grenzen von 3.45 bis $3.87 \text{ \AA}$ und damit in einem Bereich, den man für einen $\text{O}^{2-}\text{-S}^{2-}$ -Abstand erwartet. In der Tab. 36 sind alle Atomabstände und Bindungswinkel zusammengestellt.

Auffallend an dieser Struktur ist die Verknüpfung der SbO_3 -Pyramiden zu weiträumigen Röhren. Die Kaliumionen im Innern dieser Röhren sind nahe der Zylinderwand angeordnet. Dadurch haben sie eine besonders ungewöhnliche Koordination. Sie sitzen wie beschrieben über dem Zentrum eines Sechsrings von O-Atomen und haben somit nur auf einer Seite nächste Sauerstoffnachbarn. Die Röhrenmitte ist nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse leer. Differenzfouriersynthesen, die unter Abzug aller Atome berechnet wurden, wiesen keine signifikanten Peaks auf, aus denen man auf das Vorliegen weiterer Atome hätte schließen können. Trotzdem könnte man vor allem in Analogie zu silikatischen Zeolithen wie auch zur Struktur des $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (23) argumentieren, daß in diesen Röhren frei bewegliches Wasser vorhanden ist, das röntgenographisch nicht fixiert werden kann. Die räumlichen Voraussetzungen dazu wären durchaus gegeben. In Tab. 37 sind die Parameter einer sechszähligen Sauerstofflage aufgeführt, die vernünftige Abstände zu benachbarten Atomen liefern würde. Die für dieses Modell berechneten Abstände sind ebenfalls in Tab. 37 angegeben. In Abb. 36 sind die Schwerpunkte dieser räumlich möglichen Wassermoleküle in der Mitte einer Röhre eingezeichnet. Im Widerspruch dazu steht aber die Bestimmung des Trockenverlustes bei 130°C und 10 Torr mit einem Wert von -0.96 Gewichtsprozent. Dies bedeutet, daß pro Formeleinheit $\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3$ maximal 0.65 Wassermoleküle derart locker gebunden sein könnten. Weiterhin ergaben IR-Aufnahmen einer über P_2O_5 bei Raumtemperatur im Exsiccator getrockneten Probe von $\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3$ in Nujol keinerlei Hinweise auf das Vorliegen von Kristallwasser.

Tabelle 36 Interatomare Abstände (in Å) und Winkel (in Grad) im $K_3SbS_3 \cdot 3 Sb_2O_3$
(in Klammern Standardabweichungen)

a) <u>im Sb(1)-S₃-Polyeder</u> (siehe Abb. 34)			
Sb-S-Abstände:			
Sb(1)-S:	2.36(1)	(3mal)	
Winkel am Sb-Atom und S-S-Abstände:			
	Winkel	S-S-Abstände	
S-Sb(1)-S:	105.8(3)	(3mal)	3.77(1) (3mal)

b) <u>im Sb(2)-O₃-Polyeder</u> (siehe Abb. 29)			
Sb-O-Abstände:			
Sb(2)-O(1):	2.03(1)		
Sb(2)-O(2):	2.01(2)		
Sb(2)-O(3):	1.93(2)		
Winkel am Sb-Atom und O-O-Abstände:			
	Winkel	O-O-Abstände	
O(1)-Sb(2)-O(2):	88(1)	2.81(3)	
O(2)-Sb(2)-O(3):	90(1.5)	2.79(3)	
O(3)-Sb(2)-O(1):	89(1)	2.76(3)	

c) <u>im Sb(3)-O₃-Polyeder</u> (siehe Abb. 29)			
Sb-O-Abstände:			
Sb(3)-O(1):	1.95(1)		
Sb(3)-O(2):	1.97(2)		
Sb(3)-O(3):	2.01(2)		

Fortsetzung von Tabelle 36

Winkel am Sb-Atom und O-O-Abstände:

	Winkel	O-O-Abstände
O(1)-Sb(3)-O(2):	88(1)	2.73(3)
O(2)-Sb(3)-O(3):	91(1.5)	2.83(3)
O(3)-Sb(3)-O(1):	90(1)	2.80(3)

d) im Kalium-Koordinationspolyeder (siehe Abb. 33)

K-S-Abstand:

K-S: 3.24(1)

K-O-Abstände:

K-O(1)₁: 2.92(4)

K-O(1)₄: 3.00(4)

K-O(2)₃: 2.77(2)

K-O(2)₆: 2.84(2)

K-O(3)₂: 2.87(3)

K-O(3)₅: 2.79(3)

Winkel am K-Atom und O-O-Abstände:

	Winkel	O-O-Abstände
O(1) ₁ -K-O(3) ₂ :	57.0(5)	2.76(3)
O(3) ₂ -K-O(2) ₃ :	60.4(5)	2.83(3)
O(2) ₃ -K-O(1) ₄ :	58.0(5)	2.81(3)
O(1) ₄ -K-O(3) ₅ :	57.7(5)	2.80(3)
O(3) ₅ -K-O(2) ₆ :	59.4(5)	2.79(3)
O(2) ₆ -K-O(1) ₁ :	56.4(5)	2.73(3)

Fortsetzung von Tabelle 36

e) <u>kürzeste S-O-Abstände</u> (= alle S-O-Abstände unter 4 Å)			
S-O-Abstände:			
S-O(1):	3.45(3);	3.81(3);	
S-O(2):	3.52(2);	3.87(2);	
S-O(3):	3.58(3);	3.79(3);	3.84(3);
f) <u>kürzeste Sb-Sb-Abstände</u> (= alle Sb-Sb-Abstände unter 4 Å)			
Sb-Sb-Abstände:			
Sb(1)-Sb(3):	3.524(3)	(3mal)	
Sb(2)-Sb(3):	3.532(2);	3.625(2);	3.631(2); 3.875(2);
g) <u>kürzeste Sb-K-Abstände</u> (= alle Sb-K-Abstände unter 4 Å)			
Sb-K-Abstände:			
Sb(2)-K:	3.80(1);	3.82(1);	3.83(1);
Sb(3)-K:	3.78(1);	3.80(1);	3.81(1);
h) <u>kürzeste Sb-S-Abstände</u> (= alle Sb-S-Abstände unter 4 Å, mit Ausnahme der Sb(1)-S-Bindungsabstände)			
Sb-S-Abstände:			
Sb(2)-S:	3.17(1);	3.26(1);	3.63(1);
Sb(3)-S:	3.53(1);	3.67(1);	3.92(1);
i) <u>kürzeste K-K-Abstände</u>			
K-K-Abstände:			
K-K:	4.490(3)	(4mal)	

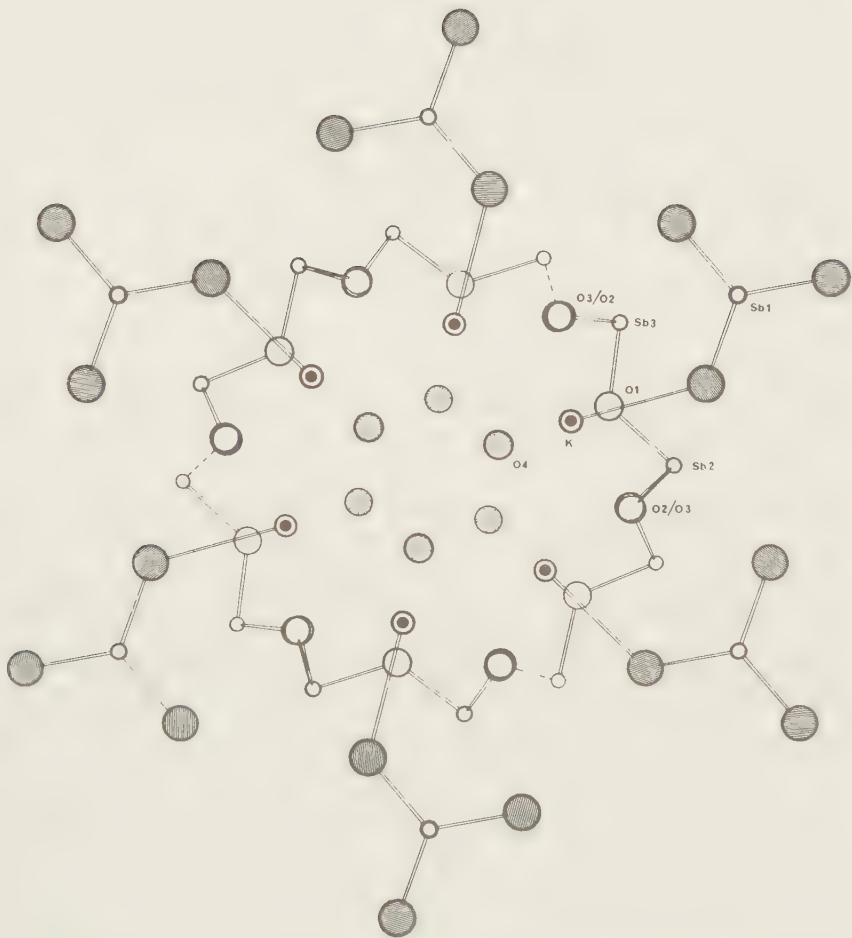


Abb. 36 $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$: Darstellung der räumlich möglichen Wasserlage (punktierte Kreise) im Innern einer Sb_2O_3 -Röhre (Projektion auf (0001)).

Tabelle 37 Parameter und interatomare Abstände einer räumlich möglichen Wasserlage in der Struktur des $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$

a) <u>Parameter der Wasserlage O(4):</u>
6 O(4) in 6(c) mit $x = 0.086$, $y = 0.140$, $z = 0.200$;
b) <u>Abstände zu nächstenachbarten Atomen (in Å):</u>
O(4) - O(1): 2.73;
- K: 2.99;
- K: 3.01;
- O(4): 3.02 (2mal)
- K: 3.12;
- O(4): 3.31 (4mal);
- O(3): 3.48;
- O(2): 3.52;

Die Anordnung der Kaliumionen über dem Zentrum eines Sauerstoffsechsrings erinnert an die Alkalikomplexe makrozyklischer Polyäther. Es ist bekannt, daß Ringe geeigneter Größe mit sechs Sauerstoffatomen, wie sie im Dibenzo-(18)Krone-6 (zur Nomenklatur siehe (24)) vorliegen, ausgezeichnete Komplexierungsmittel für Kaliumionen darstellen. Strukturdaten eines kristallinen Alkalikomplexes dieser Verbindung liegen bisher jedoch nur für Rubidium- und Natriumionen vor. In Abb. 37 ist ein solcher Rubidiumkomplex gezeichnet (25). Das Rubidiumion liegt etwa 1 Å über der Mitte der von den Äthersauerstoffatomen gebildeten Ebene. Die Rb-O-Abstände betragen 2.86 Å bis 2.94 Å . Für den entsprechenden Kaliumkomplex sind etwa dieselben Abstände zu erwarten (25). Das Kaliumion hätte im Dibenzo-(18)Krone-6-Komplex damit eine ganz ähnliche Sauerstoffumgebung, wie im $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$. Interessant ist in dem untersuchten kristallinen Rubidiumkomplex auch die Besetzung einer siebten Koordinationsstelle durch eine Isothiocyanatgruppe, die nahezu senkrecht auf dem Polyätherring steht. Im $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$ wird ebenfalls eine siebte Koordinationsstelle am Kaliumion besetzt. Im Gegensatz zu dem Rubidiumkomplex wird die Koordinationsbeziehung zum Schwefelatom einer SbS_3 -Pyramide jedoch durch den Sauerstoffring hindurch geknüpft.

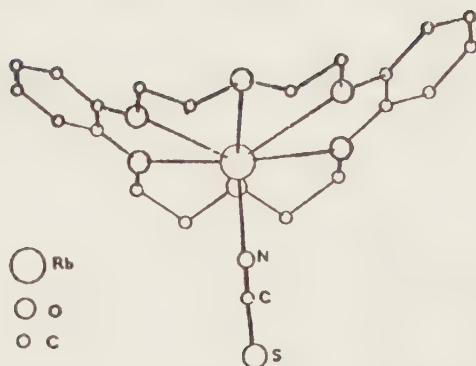


Abb. 37 Die Koordinationssphäre eines Rubidiumions im Komplex mit Dibenzo-(18)-Krone-6 (die Abb. wurde (25) entnommen)

Die ausgeprägte Röhrenstruktur des $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$ regt zu Ionenaustausch- und Einlagerungsversuchen an. In jüngster Zeit wurde von solchen Versuchen an Polyantimonatstrukturen berichtet (26). $K_3Sb_5O_{14}$ und $K_2Sb_4O_{11}$ bilden über kantenverknüpfte SbO_6 -Oktaeder Gerüststrukturen mit weiten Kanälen aus, in denen sich die Kaliumionen befinden. In Salzschnmelzen (z.B. $NaNO_3$) lassen sich die Kaliumionen gegen andere einwertige Kationen austauschen. Für solche Strukturen, in denen zusammenhängende Kanalsysteme sich in zwei verschiedenen Richtungen erstrecken, wurde der Begriff "zweidimensionale Tunnelstrukturen" geprägt. Bei polykristallinem Material sollten zwei- oder dreidimensionale Tunnelstrukturen prinzipiell besser für Ionentransport geeignet sein, als eindimensionale Tunnelstrukturen, wie im Fall des $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$, bei denen sich Unterbrechungen des Kanalsystems an Korngrenzen stärker auswirken. An geeigneten Einkristallen von $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$ erscheinen solche Ionentransportversuche jedoch sehr reizvoll, zumal die Tunnelachse als hexagonale Prismenachse ja auch die Morphologie dieser Kristalle prägt.

Die Strukturaufklärung des $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$ war auch für die allgemeine Problemstellung dieser Arbeit, die Frage nach den Bauprinzipien der Antimon-Schwefel-Koordinationspolyeder, wichtig. Im $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$ lassen sich zum ersten Mal isolierte SbS_3^{3-} -Ionen beobachten. In den anderen bisher untersuchten Thioantimoniten verbrücken Schwefelatome entweder Antimonatome miteinander, wie im $K_2Sb_4S_7$ und im $KSbS_2$,

oder von den Schwefelatomen gehen zusätzliche Bindungen mit stark kovalenten Anteilen zu anderen Atomen aus, wie in natürlich vorkommenden Schwermetallthioantimoniten (27). Die Sonderstellung des SbS_3^{3-} -Ions zeigt sich in dem Bindungsabstand von $2.36 \text{ \AA}$, der im Vergleich zu den bisher beobachteten $\text{Sb}^{\text{III}}\text{-S}$ -Abständen signifikant kürzer ist. Die bisher gefundenen $\text{Sb}^{\text{III}}\text{-S}$ -Abstände, etwa im $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ (vgl. diese Arbeit), KSbS_2 (vgl. diese Arbeit), Sb_2S_3 (16) oder Ag_5SbS_4 (28) liegen in den Grenzen von $2.41 \text{ \AA}$ bis $2.85 \text{ \AA}$. Wie auf S. 56 erörtert, gelten als Anhaltswert für eine kovalente Sb-S -Einfachbindung $2.40 \text{ \AA}$ (nach Pauling) bzw. $2.48 \text{ \AA}$ (nach Ščavničar). Im SbS_3^{3-} -Ion, dessen Bindungsabstände Werten entsprechen, wie man sie in SbVS_4^{3-} -Tetraedern findet (siehe diese Arbeit), führen offenbar Doppelbindungsanteile zu einer Verkürzung der Sb-S -Bindungen. Auch die S-Sb-S -Bindungswinkel haben nicht mehr die für ψ -Tetraeder typischen Werte, wie im $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$, sondern liegen nahe am idealen Tetraederwinkel. Dies ist aus elektrostatischen Gründen verständlich, wenn man davon ausgeht, daß die Schwefelatome im SbS_3^{3-} -Ion beträchtliche negative Partialladungen tragen, die einem Zusammenrücken in der Basisfläche der Pyramide entgegenwirken.

In Abb. 34, die das SbS_3^{3-} -Ion zeigt, fällt die starke Anisotropie der Temperaturbewegung bei den Schwefelatomen auf. Die Orientierung der Schwefelellipsoide läßt dabei den Ansatz zu einer Inversionsschwingung erkennen. Dieser Befund ist für isolierte Baueinheiten mit pyramidalen Konfiguration plausibel. Damit bestätigt sich indirekt, daß die SbS_3 -Polyeder in der Struktur des $\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3$ als isolierte Gruppen vorliegen.

C.4 Diskussion

Es liegt nahe, ausgehend von den hier untersuchten Verbindungen nach übergreifenden Prinzipien zu suchen, die eine gemeinsame Betrachtungsweise aller bisher bekannten, strukturell allerdings sehr unterschiedlich gebauten Verbindungen des Schwefels mit Antimon(III) ermöglichen.

Dazu eignen sich die hier bearbeiteten Verbindungen besonders gut, da in ihnen die kovalenten Sb-S-Teilstrukturen nicht durch kovalente Bindungsbeziehungen zu anderen Verbindungspartnern beeinflußt werden, wie es bei vielen natürlich vorkommenden Schwermetallantimonschwefelverbindungen der Fall ist. In der Tabelle 38 sind die Sb-S-Bauprinzipien im KSbS_2 , $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$, $\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3$ zusammengestellt. In diese Tabelle wurde auch das Sb_2S_3 selbst mitaufgenommen, dessen Kristallstruktur 1960 (15) und 1972 (16) neu bestimmt wurde. In diesen Verbindungen werden neben trigonalen SbS_3 -Pyramiden (ψ -Tetraedern), ψ -trigonale Bipyramiden und tetragonale Pyramiden (ψ -Oktaeder) beobachtet - Baueinheiten, die sich letztlich auch in noch weiter verzerrter Form in den oben erwähnten Schwermetallantimonschwefelverbindungen wie z.B. dem Berthiorit (29), Livingstonit (30), Jamesonit (31) und Freieslebenit (32) finden. Diese Bauprinzipien sind in Übereinstimmung mit den Gillespie-Nyholm-Regeln: Dreiwertiges Antimon kann seine Valenzelektronenschale von 5 Elektronen durch 3 Einfachbindungen auffüllen, wobei durch die tetraedrische Anordnung von 4 Elektronenpaaren am Sb-Atom (3 bindend, 1 frei) eine trigonal-pyramidale Atomanordnung (ψ -Tetraeder) entsteht. Solche SbS_3 -Pyramiden werden sowohl im Sb_2S_3 , im $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ als auch im $\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3$ verwirklicht. Werden diese Antimonatome mit einem weiteren Schwefelatom mit einem freien Elektronenpaar koordiniert, so wird eine ψ -trigonale Bipyramide als günstigste Anordnung der fünf Elektronenpaare der Valenzschale angestrebt. Bei zwei zusätzlich koordinierten Schwefelatomen mit freiem Elektronenpaar wird eine ψ -oktaedrische Koordination ausgebildet, worauf bereits S. Scavnicar (15) im Rahmen der Strukturdiskussion des Sb_2S_3 hingewiesen hat (vgl. Abb. 38).

Gegen diese Betrachtungsweise ließe sich einwenden, daß außer im $\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3$ die vom Gillespie-Nyholm-Konzept geforderten Koordinationspolyeder nicht isoliert auftreten, sondern über Schwefelatome verbrückt. Die beobachteten Baueinheiten, insbesondere die jeweils typischen Abweichungen von den idealen Polyedern, könnten somit wesentlich durch das Bindungsverhalten der Schwefelatome erzwungen werden. Hier

Tabelle 38 Vergleich der Sb-S-Baueinheiten im $K_2Sb_4S_7$, $KSbS_2$, $K_3SbS_3 \cdot 3 Sb_2O_3$ und Sb_2S_3

	$KSbS_2$	$K_2Sb_4S_7$	$K_3SbS_3 \cdot 3 Sb_2O_3$	Sb_2S_3
SbS_3-ψ-Tetraeder	---			
Atomabstände innerhalb dieser Baueinheit ($\text{\AA}$)		2.44 2.45 2.53	2.36 (3x)	2.57 (2x) 2.58
SbS_4-ψ-trigonale Bipyramide			---	---
Atomabstände innerhalb dieser Baueinheit ($\text{\AA}$)	2.76 (2x) (axial) 2.41 (2x) (äquatorial)	2.74 2.73 (axial) 2.51 2.43 (äquatorial)		
SbS_5-ψ-Oktaeder	---	---	---	
Atomabstände innerhalb dieser Baueinheit ($\text{\AA}$)				2.82 (2x) 2.68 (2x) 2.49

zeigt aber der Vergleich mit den Antimon-Fluor-Verbindungen, daß das Gillespie-Nyholm-Konzept ein Ordnungsprinzip von allgemeiner Bedeutung für die Beschreibung von Sb^{III} -Strukturen ist. Wenn die besprochenen Baueinheiten wesentlich durch die Schwefelbrücken beeinflusst würden, müßte man bei den Fluoroantimoniten andere Koordinationspolyeder erwarten. Man findet jedoch dieselben Baueinheiten wie bei den Thioantimoniten, zum Teil in verknüpfter Form, zum Teil als annähernd isolierte Polyeder.

Im KSb_2F_7 (33) beobachtet man neben SbF_4 - ψ -Tetraedern SbF_4^- -Ionen mit ψ -trigonal-bipyramidaler Koordination, im $Sb_{11}F_{43}$ (eine Sb^{III} - Sb^V -Verbindung (34)) sind diese zwei Koordinationspolyeder ganz ähnlich verknüpft wie im $K_2Sb_4S_7$. SbF_5 - ψ -Oktaeder werden im K_2SbF_5 (35) beobachtet und in verknüpfter Form im $K_4Sb_4F_{16}$ (36). Um die enge strukturelle Verwandtschaft zwischen Thioantimoniten und Fluoroantimoniten zu veranschaulichen, sind in Abb. 39 die SbS_4 -Einheit im $K_2Sb_4S_7$ und die SbF_4 -Einheit im

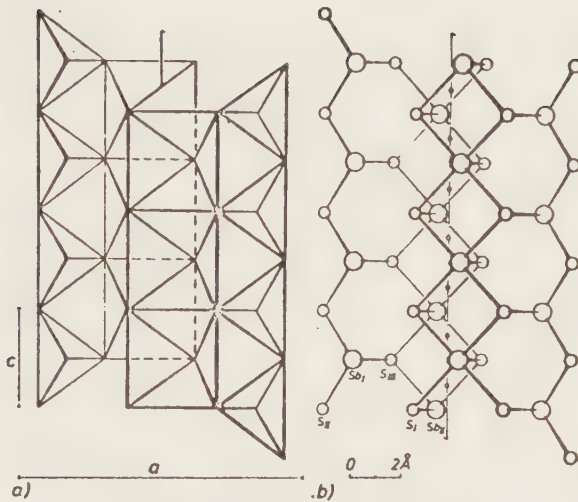


Abb. 38 Darstellung der Sb_2S_3 -Struktur nach S. Scavnicar (15)

- a) zeigt schematisch die Verknüpfung von ψ -Oktaedern und ψ -Tetraedern zu einem Band;
- b) zeigt in herkömmlicher Weise das Sb-S -Bindungssystem

KSb_2F_7 einandergegenübergestellt, und in Abb. 40 Ausschnitte aus der $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ -Struktur und der $\text{Sb}_{11}\text{F}_{43}$ -Struktur dargestellt, die die Verknüpfung der Koordinationspolyeder zeigen.

Analoge strukturbestimmende Koordinationspolyeder sind auch bei den Sauerstoffverbindungen des Antimon(III), den Antimoniten, zu erwarten. Solche Verbindungen wurden bisher jedoch nicht strukturell untersucht. Lediglich die Strukturen der Sb_2O_3 -Modifikationen, Valentinit (20) und Senarmontit (37), sind schon seit langem bekannt. In diesen Modifikationen sind ebenso wie in der Sb_2O_3 -Teilstruktur des $\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3$ SbO_3 -Pyramiden, also ψ -Tetraeder, die strukturbestimmenden Baueinheiten.

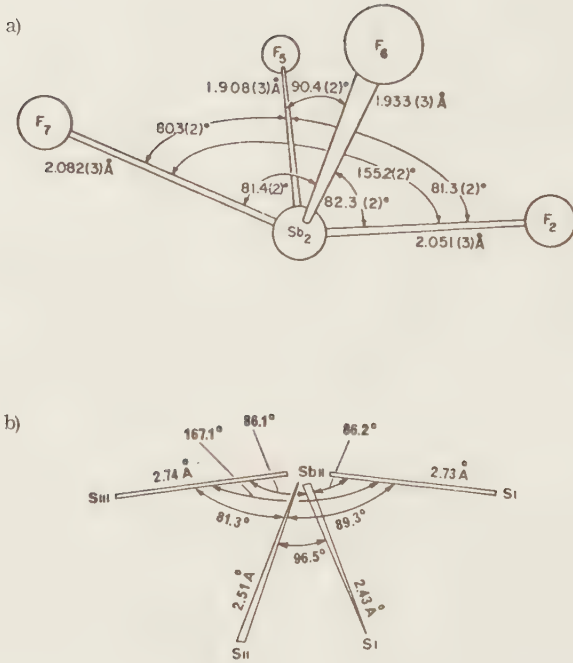


Abb. 39 Vergleich der SbS_4 -Baueinheit im $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ mit der SbF_4 -Baueinheit im KSb_2F_7 (nach (33))

a) Koordinationspolyeder eines Antimonatoms im KSb_2F_7 (nach (33))

b) Koordinationspolyeder eines Antimonatoms im $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$

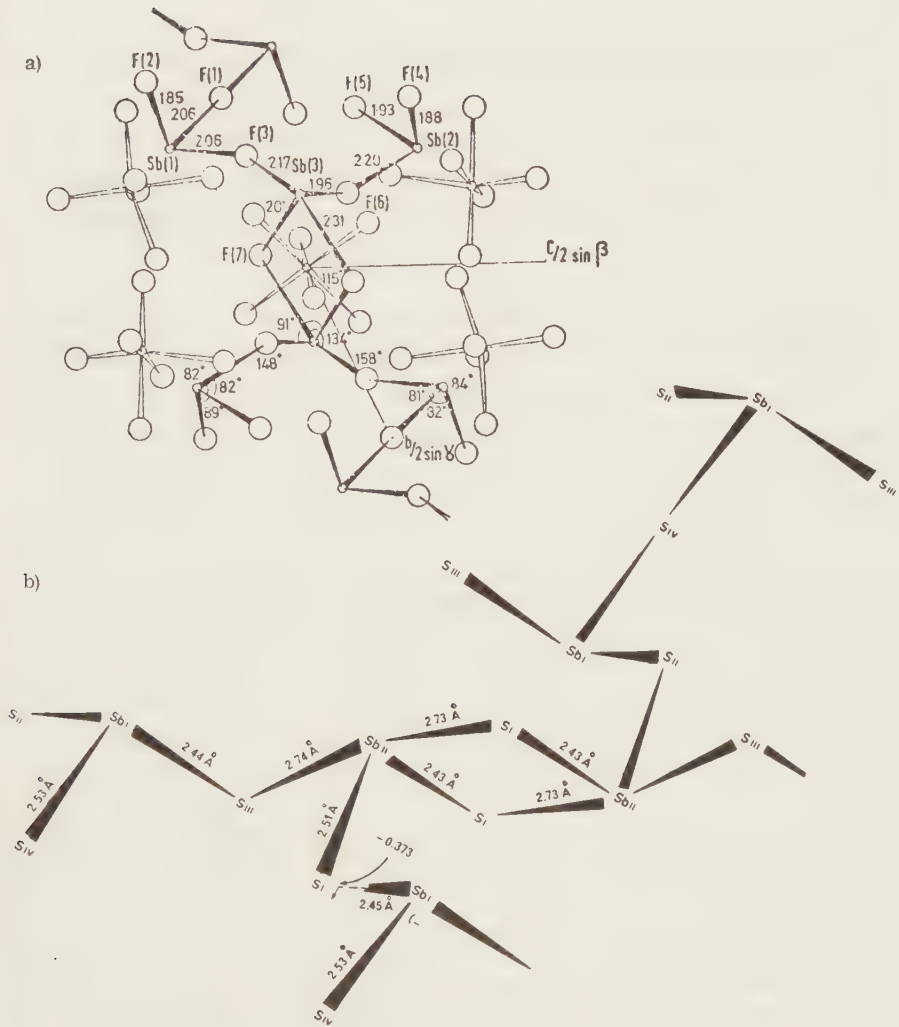


Abb. 40 Verknüpfung von ψ -trigonalen Bipyramiden und ψ -Tetraedern in den Strukturen der Verbindungen $\text{Sb}_{11}\text{F}_{43}$ und $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$

a) Ausschnitt aus der Struktur des $\text{Sb}_{11}\text{F}_{43}$ (nach [34]); die ausgefüllten Pfeile entsprechen dem $\text{Sb(III)}-\text{F}$ -Bindungsgerüst, die nicht ausgefüllten Pfeile stellen die Bindungen in den isolierten $\text{Sb(V)}-\text{F}_6$ -Oktaedern dar.

b) Ausschnitt aus der Struktur des $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$; die ausgefüllten Pfeile entsprechen dem Sb-S -Bindungsgerüst.

D. Die wasserfreien Alkalitetrathioarsenate und -antimonate

D.1 Literaturübersicht

In Tab. 39 sind Tetrathioarsenate, -arsenate und -antimonate zusammengestellt, die in der Literatur als Bodenkörper wäßriger alkalischer Sulfidlösungen beschrieben wurden.

Von den aufgeführten Thioantimonaten ist das vorzüglich kristallisierende Schlipfesche Salz, $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ schon sehr lange bekannt. Es bildet sich beim Kochen von Schwefel und Grauspießglanz in Natronlauge in Form von gut ausgebildeten Tetraedern. Die Verbindung wurde bereits strukturell aufgeklärt (46). Man findet isolierte SbS_4 -Tetraeder.

Tabelle 39 Tetrathioarsenate, -arsenate und -antimonate, die in der Literatur als Bodenkörper wäßriger alkalischer Sulfidlösungen verzeichnet sind

	Phosphor	Arsen	Antimon
Li	-	$\text{Li}_3\text{AsS}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (38)	$\text{Li}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (39)
Na	$\text{Na}_3\text{PS}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (40)	$\text{Na}_3\text{AsS}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (41)	$\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (39)
K	$\text{K}_3\text{PS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (42)	$\text{K}_3\text{AsS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (44)	$\text{K}_3\text{SbS}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (39)
	K_3PS_4 (43)		$\text{K}_3\text{SbS}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (39)
			$\text{K}_3\text{SbS}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (39)
NH_4	$(\text{NH}_4)_3\text{PS}_4$ (42)	$(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ (45)	$(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (39) $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ (5)

Nach chinesischen Autoren (47) läßt sich das $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ entgegen früheren Untersuchungen (39) durch Erhitzen in drei Stufen dehydratisieren. Dabei erhält man $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und auch das wasserfreie Na_3SbS_4 , das auf diese Weise allerdings nur als feinkristallines Pulver erhalten werden kann.

Über Kaliumtetrathioantimonate finden sich in der Literatur nur die wenigen Angaben der Tab. 39, die sich auf wäßrige Lösungen eines postulierten K_3SbS_4 beziehen. Die Verbindungen $\text{K}_3\text{SbS}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{SbS}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_3\text{SbS}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ werden von A.D. Donk (39) als Bodenkörper einer gesättigten Thioantimonatlösung angenommen. Über eine feste Phase K_3SbS_4 ist nichts bekannt.

In der älteren Literatur beschreibt V. Stanek (5) die Darstellung eines wasserfreien Ammoniumtetrathioantimonats durch Übersichten einer wäßrigen Lösung von Ammoniumsulfid, Grauspießglanz und Schwefel mit Alkohol. $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ soll sich dabei in sattgelben, bis zu 2 cm langen Prismen abscheiden. A. Donk (39) postuliert als Bodenkörper im System $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4 - \text{H}_2\text{O}$ die Verbindung $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Eine andere feste Phase tritt nach seinen Untersuchungen nicht auf.

Das in Tab. 39 aufgeführte $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ ist ebenfalls schon lange bekannt. Seine Darstellung aus wäßriger Ammoniumsulfidlösung ist in G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie (45), beschrieben.

Von den Tetrathiosphosphaten wurde das K_3PS_4 erst in jüngster Zeit in unserem Arbeitskreis dargestellt (43), während das $(\text{NH}_4)_3\text{PS}_4$ als gut kristallisierende Verbindung bereits früher (42) beschrieben worden war.

In der Literatur sind noch einige Salze mit Oxythioanionen des Phosphors und Arsens aufgeführt. So existieren die Verbindungsreihen $\text{Na}_3\text{POS}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (48), $\text{Na}_3\text{PO}_2\text{S}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (48), $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (48), und $\text{Na}_3\text{AsOS}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (49), $\text{Na}_3\text{AsO}_2\text{S}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (49), $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (49).

Rubidium- und Cäsiumsalze mit Thioanionen des Phosphors, Arsens und Antimons sind in der Literatur nicht aufgeführt.

D.2 Darstellung und Charakterisierung wasserfreier Alkalisalze mit Tetrathioanionen des Arsens und Antimons

D.2.1 Allgemeine Darstellungsmethode

Nach früheren in unserem Arbeitskreis durchgeführten Versuchen lassen sich viele der in der Literatur beschriebenen Verbindungen nicht reproduzierbar darstellen. Insbesondere schlugen alle Versuche fehl, das $(\text{NH}_4)_3\text{PS}_4$ nach der angegebenen Arbeitsvorschrift (42) zu gewinnen. Aber auch die beschriebenen oder postulierten Tetrathioantimonate wurden nicht erhalten. Als mit den strukturellen Arbeiten über die homologe Verbindungsreihe der Tetrathiosphosphate, -arsenate und -antimonate begonnen wurde, wurde daher zunächst eine einheitliche Darstellungsmethode entwickelt. Untersucht wurden stets die Bodenkörper, die mit höchstkonzentrierten Alkalisulfidlösungen im Gleichgewicht standen. Eine typische Arbeitsvorschrift für den Fall des K_3PS_4 etwa

verlangt die Herstellung einer Sulfidlösung durch Einleiten von H_2S in eine Suspension von 50 g KOH in 10 ml H_2O . Nach Einrühren von P_4S_{10} bis zur Sättigung kristallisiert aus der hochviskosen, dunkelverfärbten Lösung K_3PS_4 in farblosen Nadeln aus. Aus ähnlich konzentrierten Lösungen wurde auch das $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ und das isotyp kristallisierende $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$ (50) gewonnen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nun versucht, fehlende Glieder dieser homologen Reihe von Thiosalzen nach derselben Methode darzustellen. Dabei gelang es, die Verbindungen $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$, K_3SbS_4 , Na_3SbS_4 und K_3AsS_4 zu isolieren.

D.2.2 Darstellung, chemische und kristallographische Charakterisierung des $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$, K_3SbS_4 und Na_3SbS_4

a) $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$

Die oben dargelegte Methode des Arbeitens in höchstkonzentrierten alkalischen Sulfidlösungen wurde zur Darstellung des wasserfreien Ammoniumtetrathioantimonats herangezogen. Nach meinen Versuchen läßt sich die Verbindung in folgender Weise erhalten (das eingesetzte Sb_2S_5 war ein käufliches Präparat der Fa. Merck):

In 70 ml einer konzentrierten wäßrigen Ammoniaklösung leitet man drei Stunden lang in kräftigem Strom gleichzeitig H_2S und NH_3 ein. Nach Einrühren von 40 g Sb_2S_5 entsteht eine schmutzig rotbraune Suspension, die auf dem Wasserbad kurzzeitig auf 40°C erwärmt und anschließend abgenutscht wird. Das Filtrat wird durch Kühlen mit einer Eis/Kochsalz-Mischung zum Auskristallisieren gebracht, der ausgefallene Kristallbrei rasch abgesaugt und im Exsiccator über P_4O_{10} getrocknet.

Ein Überschreiten der angegebenen Temperatur von 40°C führt zu einer spontan ablaufenden Zersetzungsreaktion und Abscheidung eines voluminösen Niederschlags von Sb_2S_5 . Bei niedrigeren Temperaturen ist die Ausbeute an $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$, bedingt durch die geringere Löslichkeit des Sb_2S_5 , herabgesetzt.

An feuchter Luft überziehen sich die Kristalle unter H_2S - und NH_3 -Abspaltung mit einer rotbraunen Kruste. Die Analyse ergab für Ammoniak und Schwefel auch stets etwas zu geringe Werte (Tab. 40). $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ ist leicht wasserlöslich und wie alle Thioantimonate der Alkali- und Erdalkalimetalle außerordentlich säureempfindlich (51).

Tabelle 40 Typische Analysenwerte für $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$

Gewichts%	gef.	ber.
Ammonium: (nach Kjeldahl)	16,6	17,8
Antimon: (jodom. titriert)	40,1	40,0
Schwefel: (jodom. titriert)	39,2	42,2

Seine wäßrige Lösung wird von CO_2 unter H_2S -Entwicklung und Abscheidung von Sb_2S_5 zersetzt. Die Dichte des Präparates ergab sich nach der Schwebemethode in einem Chloroform/Bromoform-Gemisch zu 2.050 g/cm^3 .

Pulveraufnahmen des Präparates in einer Debye-Scherrer-Kammer mit CuK_α -Strahlung zeigten ein einfaches regelmäßiges Muster. Es gelang, die Linien mit $a = 7.940 \pm 0.005 \text{ \AA}$ kubisch zu indizieren (Tab. 65, Anhang E.3). Einkristallaufnahmen nach dem Weissenberg-Verfahren bestätigten diese Indizierung.

b) K_3SbS_4

Bei allen Versuchen, die mit dem System $\text{Sb}_2\text{S}_5/\text{KHS}, \text{K}_2\text{S}$ in hochkonzentrierten wäßrigen Lösungen durchgeführt wurden, erwies sich das K_3SbS_4 als die einzig existierende feste Phase. Zur Darstellung dieser Verbindung eignet sich folgender Ansatz:

In eine Aufschlammung von 30 g KOH-Plätzchen in 10 ml H_2O wird bis zur Sättigung H_2S eingeleitet und anschließend unter Erwärmen auf dem Wasserbad 10 g Sb_2S_5 eingerührt. Das Reaktionsgemisch wird über eine beheizte Fritte abgenutscht und das noch heiße Filtrat im Ölbad bei 120°C eingeengt bis sich die ersten K_3SbS_4 -Kristalle abscheiden. Während des nun erfolgenden Abkühlens setzt sich der Kristallisationsprozeß rasch fort. Der ausgefallene Kristallbrei wird dann abgenutscht und im Exsiccator über P_4O_{10} getrocknet.

Solange die Kristalle von Mutterlauge bedeckt sind, erweisen sie sich unter der Stereolupe als gut ausgebildete wasserklare Rhombendodekaeder. Bei den hier durchgeführten Ansätzen erreichten die größten einen Durchmesser von etwa 0,2 mm.

Beim Abnutschen überzogen sich die Kristalle dagegen sofort mit weißlichen Hydrolyseprodukten. Bei der Analyse (Tab. 41) wurden daher auch stets zu geringe Werte gefunden.

Tabelle 41 Typische Analysenwerte für K_3SbS_4

	gef. (Gew.%)	ber. (Gew.%)
Antimon (jodom. titriert):	32.5	33.2
Schwefel (jodom. titriert):	33.2	34.9

Pulveraufnahmen des Präparates in einer Debye-Scherrer-Kammer ließen sich mit Ausnahme weniger sehr schwacher Linien kubisch mit $a = 7,67 \text{ \AA}$ indizieren (Tab. 66, Anhang E.3). Für Weissenbergaufnahmen wurden unter der Stereolupe gut ausgebildete Rhombendodekaeder direkt aus der Mutterlauge ausgelesen und sofort in Markröhrchen eingeschmolzen.

Bis zur Isolierung hatten sich diese Kristalle stets mit einer Schicht eingedunsteter Mutterlauge überkrustet, so daß die Drehkristallaufnahme neben den Reflexen des orientierten Einkristalls auch die Reflexe aufgewachsener Kristallite zeigte, die die gekörnten Linien eines Debyeogramms erzeugten. Auch die Weissenbergaufnahmen enthielten daher stets zusätzliche schwache Reflexe von solchen Kristalliten, deren Anordnung keine Symmetrie erkennen ließ.

c) Na_3SbS_4

Im System $Sb_2S_5/NaHS$, Na_2S wurden auch in konzentriertesten Lösungen keine einheitlichen Präparate erhalten. Die Analyse der Bodenkörper in diesem System ließ stets auf das Vorliegen eines Kristallgemenges schließen. Die folgende Arbeitsvorschrift führte zu reproduzierbaren und für die Versuchsreihe typischen Ergebnissen.

In eine Lösung von 36 g NaOH (pulverisierte NaOH-Plätzchen) in 40 ml H_2O wird H_2S bis zur Sättigung eingeleitet. Unter kräftigem Umschwenken wird auf dem Wasserbad erwärmt und portionsweise 50 g Sb_2S_5 eingerührt. Das Reaktionsgemisch wird noch heiß abgenutscht. Das aus dem Filtrat auskristallisierende Präparat wird rasch abgesaugt und im Exsiccator über P_4O_{10} getrocknet.

Für Präparate, die auf solche Weise dargestellt wurden, lagen die Antimon- und Schwefelanalysenwerte innerhalb der in Tab. 42 aufgeführten Grenzen. Demnach konnte jeweils nur eine Verbindung mit geringerem Kristallwassergehalt oder Gemenge aus wasserfreiem Na_3SbS_4 und kristallwasserhaltigem Na_3SbS_4 entstanden sein. In Tab. 42 sind mögliche Kombinationen zusammengestellt.

Tabelle 42 Vergleich zwischen den bei Na_3SbS_4 -Ansätzen gefundenen Analysenwerten und den für einige Verbindungen und Kristallgemenge berechneten Werten

gef. (in Gew.%)	ber. (in Gew.%) für			
	Na_3SbS_4	$\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ = $2 \text{Na}_3\text{SbS}_4 +$ $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Sb: 32.4 32.7	38.2	34.3	32.6	25.3
S: 35.8 37.0	40.2	36.1	34.4	26.7

Es gelang nicht, unter der Stereolupe gut ausgebildete Kristalle auszulesen. Daher konnten nur Pulveraufnahmen zur röntgenographischen Charakterisierung herangezogen werden. Unterschiede hinsichtlich Lage und Intensitätsabfolge der Linien waren bei den Pulveraufnahmen einzelner Präparate, die nach obiger Vorschrift gewonnen wurden, nicht festzustellen. Diesen Aufnahmen war ein auffallendes Intensitätsmuster aufgeprägt: eine Reihe intensiver Linien hob sich deutlich von einem Hintergrund aus vielen schwachen Reflexen ab. Ein Vergleich mit der Pulveraufnahme von Schlippestem Salz ($\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ergab, daß sich die schwachen Linien mit den Linien des Schlippestem Salzes zur Deckung bringen ließen und eine völlig gleiche Intensitätsabstufung zeigten, während die starken Linien beim Schlippestem Salz nicht zu beobachten waren. Dieser Befund ließ den Schluß zu, daß bei den untersuchten Präparaten ein Kristallgemenge vorlag, dessen eine Komponente Schlippestem Salz war, und dessen andere Komponente sich durch die neu aufgetretenen Linien zu erkennen gab. Wie Tab. 67, Anhang E. 3 zeigt, konnten diese Linien kubisch mit $a = 7.17 \text{ \AA}$ indiziert werden.

Die quantitative Auswertung der Linienintensitäten ergab die Isotypie zum $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$.

D.2.3 Darstellung und kristallographische Charakterisierung des $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ und K_3AsS_4

a) $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$

$(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ läßt sich nach G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie (45) darstellen. Nach der dort beschriebenen Methode wird As_2S_5 in eine wäßrige Ammoniumsulfidlösung eingetragen. Aus der entstehenden klaren Thioarsenatlösung wird $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ durch Zugabe von Äthanol ausgefällt. Die Verbindung entsteht dabei jedoch nur in sehr feinkristalliner Form. Nach eigenen Versuchen bilden sich größere, zur Strukturbestimmung geeignete Einkristalle durch langsames Eindunsten der Thioarsenatlösung im Exsiccator über KOH unter Ammoniakatmosphäre. Man erhält so bis zu zwei Millimeter lange leistenförmige, ganz schwach gelbliche Kristalle.

Die Kristallstruktur des $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ war in unserem Arbeitskreis bereits früher durch Auswerten von Weissenbergaufnahmen bestimmt worden (52). Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Strukturparameter verfeinert. Dazu wurde ein Kristall, der in der oben beschriebenen Weise durch Eindunsten einer Thioarsenatlösung gewonnen worden war, auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer vermessen. Einzelheiten der Aufnahmemethode und der Verfeinerung sind unter D.4.1 (S. 139) beschrieben. Die Struktur des $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ wird unter D.4.2 (S. 142) diskutiert.

b) K_3AsS_4

K_3AsS_4 , das in der Literatur nicht beschrieben ist, läßt sich analog zur Darstellung des K_3SbS_4 durch Auflösen von As_2S_5 in hochkonzentrierter Kaliumsulfidlösung und anschließendes Eindunsten des Reaktionsgemisches gewinnen. Die Versuche hierzu wurden im Rahmen eines Fortgeschrittenenpraktikums durchgeführt.

Bei einem typischen Ansatz wurde in eine Aufschlammung von 30 g KOH in 10 ml H_2O eine Stunde lang H_2S eingeleitet. Unter Rühren wurden portionsweise 7 g As_2S_5 (dargestellt nach (45)) eingetragen. Die entstandene hochviskose, rot verfärbte Thioarsenatlösung wurde, nachdem von Ungelöstem abdekantiert worden war, am Rotationsverdampfer unter Erwärmen (Badtemperatur 60°C) eingeengt, bis sich Kristalle abschieden. Der Kristallbrei wurde rasch abgesaugt und im Exsiccator über P_4O_{10} getrocknet. Die Analyse des Reaktionsproduktes, das an feuchter Luft sofort hydrolysierte und stark nach H_2S roch, ergab für Schwefel stets zu geringe Werte. Für jodometrisch bestimmten Sulfid-Schwefel wurden Werte zwischen 36.7% und 36.9% (Theorie: 40.0%)

gefunden, für bromatometrisch titriertes Arsen 22.8% (Theorie: 23.3%).

K_3AsS_4 kristallisiert in schwach gelblichen Leisten, die in Form und Farbe völlig den Kristallen des $(NH_4)_3AsS_4$ entsprechen. Eine vollständige Strukturbestimmung von K_3AsS_4 wurde noch nicht ausgeführt. Weissenbergaufnahmen lassen jedoch eindeutig die Isotypie zum $(NH_4)_3AsS_4$ erkennen. Die kristallographischen Achsen, die aus diesen mit Siliciumpulver geeichten Aufnahmen abgeleitet wurden, sowie andere Daten, sind in Tab. 43 aufgeführt. Bei vier Formeleinheiten in der Elementarzelle errechnet sich eine röntgenographische Dichte von 2.34 g/cm³. Die nach der Schwebemethode in einem Toluol/Bromoform-Gemisch bestimmte Dichte ergab sich zu 2.20 g/cm³. Die Differenz der beiden Werte ist auf teilweise Hydrolyse der Kristalle zurückzuführen.

Tabelle 43 Die Kristallographischen Daten des K_3AsS_4

Orthorhombisch: a = 9.12 Å;	
b = 10.52 Å;	
c = 9.51 Å;	
$V_{EZ} = 912.4 \text{ Å}^3;$	$z = 4;$
$d_{r\ddot{o}} = 2.34 \text{ g/cm}^3$	$d_{exp} = 2.20 \text{ g/cm}^3;$
Interferenzbedingungen;	
Reflexe nur vorhanden für	
	hkl: keine Bedingungen;
	0kl: $k+l = 2n;$
	h0l: keine Bedingungen;
Raumgruppe: $Pnma - D_{2h}^{16}$.	

D.3 Die Kristallstrukturen von $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$, K_3SbS_4 und Na_3SbS_4

D.3.1 Ableitung der Strukturen

a) $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$

Die Strukturbestimmung stützt sich auf Weissenbergaufnahmen der $hk0$ -, $hk1$ - und $hk2$ -Schichten. Für die Aufnahmen wurde unter der Stereolupe ein Kristall von etwa 0,2 mm Durchmesser mit gut ausgebildeten Rhombendodekaederflächen ausgewählt und in einem Markröhrchen eingeschmolzen. Der Kristall wurde optisch so justiert, daß die vierzählige kristallographische Achse parallel zur Drehachse der Weissenberg-Kammer orientiert war. Die aus den Aufnahmen abgeleitete Lauesymmetrie $m\bar{3}m$ und die gesetzmäßigen Interferenzbedingungen - Reflexe hkl nur für $h+k+l=2n$ - entschieden für die kubische Raumgruppe $I43m$. Damit bestätigte sich die kubische Indizierung der Pulveraufnahme. Auch stimmte die aus der Pulveraufnahme abgeleitete Achse von $a = 7,940 \pm 0,005 \text{ \AA}$ überein mit der Achse, die sich aus den Weissenbergaufnahmen errechnen ließ.

Mit der experimentell bestimmten Dichte von $d_{\text{exp}} = 2,05 \text{ g/cm}^3$ ergibt sich die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle zu $z = 2$. In der Zelle waren also zwei Antimonatome, sechs Ammoniumgruppen und acht Schwefelatome unterzubringen. Die Raumgruppe $I43m$ enthält nur je eine spezielle zweizählige, eine spezielle sechszählige und eine spezielle achtzählige Lage. Die Antimonatome müssen daher die Lage 2a, die Stickstoffatome die Lage 6b und die Schwefelatome die Lage 8c einnehmen. Vom Schlipfeschen Salz her ist eine tetraedrische SbS_4 -Gruppierung bekannt (46). Die achtzählige Lage 8c gestattete es nun, die beiden Antimonatome mit jeweils vier Schwefelatomen tetraedrisch zu umgeben. Bedingt durch die Symmetrie der Raumgruppe ist dieser Tetraeder regulär. Der freie Parameter der Lage ließ sich durch Einsetzen eines plausiblen Sb-S-Abstandes (im Schlipfeschen Salz beträgt dieser Abstand $2,37 \text{ \AA}$) näherungsweise bestimmen. Die grundsätzliche Richtigkeit dieses Strukturmodells folgte aus dem Vergleich der dafür berechneten Strukturamplituden mit den gefundenen Werten. Über trial-and-error-Zyklen wurde der Schwefelausgangsparameter dann verfeinert. Er ergab sich zu 0,171. Die berechneten und die gefundenen Strukturamplituden sind in den Tabellen 68 a - 68 c, Anhang E. 3 einander gegenübergestellt.

Der konventionelle R-Wert für die $hk0$ -Schicht mit 26 symmetrieunabhängigen Reflexen beträgt 0,12, für die $hk1$ -Schicht mit 22 symmetrieunabhängigen Reflexen 0,13 und für

die hk2-Schicht mit 23 symmetrieunabhängigen Reflexen 0,10. Die insgesamt 71 Reflexe waren auf den Aufnahmen visuell abgeschätzt worden. Da nur ein freier Parameter zu bestimmen war, reichte diese Reflexzahl aus, um den Sb-S-Abstand mit hinreichender Genauigkeit zu erhalten. Aus der Abhängigkeit des R-Wertes von der Parametervariation läßt sich für diesen Abstand, der sich zu $2.35 \text{ \AA}$ berechnet, ein maximaler Fehler von $\pm 0.02 \text{ \AA}$ abschätzen. Weitere Atomabstände sind zusammen mit denen der isotypen Verbindungen in Tab. 45 zusammengefaßt. Die kristallographischen Daten des $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ sind in Tab. 44 mitaufgeführt.

b) K_3SbS_4

Die Rhombendodekaeder des K_3SbS_4 entsprachen nach Kristalltracht und Aussehen den $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ -Kristallen. Weissenbergaufnahmen bestätigten die Isotypie zum $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$. Die orthogonale Symmetrie der Aufnahmen wurde allerdings bei allen untersuchten Einkristallen durch zusätzliche sehr schwache Reflexe gestört. Diese rührten, wie bereits erwähnt (siehe S. 126), von Kristalliten her, die sich auf den Einkristallen von etwa 0,2 mm Durchmesser beim Eindunsten der Mutterlauge abgeschieden hatten. Auf Drehkristallaufnahmen verursachten diese aufgewachsenen Kristallite schwache gekörnte Linien eines Debyeogramms, die den Schichtlinien des orientierten Kristalls überlagert waren. Zur Bestimmung des freien Lageparameters der Schwefelatome wurden auf den hk0- und hk1-Weissenbergschichten daher nur die Reflexe visuell abgeschätzt, die der kubischen Symmetrie gehorchten. Die Berechnung der Identitätsperiode aus den Beugungswinkeln der Achsreflexe ergab den Wert $7.67 \pm 0.02 \text{ \AA}$, der innerhalb der Fehlergrenzen der Achslänge entspricht, die durch Indizierung der Pulveraufnahme gewonnen worden war (siehe S. 126).

Als Ausgangswert für die Verfeinerung wurde der Schwefelparameter eingesetzt, der im $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ gefunden worden war. Über programmierte trial-and-error-Zyklen wurde der Parameter variiert, bis der konventionelle R-Wert schließlich bei $p = 0.178$ ein Minimum erreichte. Für die 21 symmetrieunabhängigen Reflexe des hk0-Äquators betrug der R-Wert 0,19, für die 9 symmetrieunabhängigen Reflexe der hk1-Schicht 0,23. In den Tabellen 69 a u. 69 b, Anhang E.3, sind berechnete und beobachtete F-Werte einander gegenübergestellt.

Höhere Schichtlinien wurden nicht quantitativ ausgewertet, da die Reflexe mit zunehmendem Beugungswinkel diffuser wurden, bedingt wohl durch hydrolytische Zersetzung

Tabelle 44 Kristallographische Daten des $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$, K_3SbS_4 und Na_3SbS_4

a) <u>allgemeine Daten</u>			
Kristallsystem: kubisch;			
Zahl der Formeleinheiten: $z = 2$;			
Raumgruppe: $I 43 m - T_d^3$			
Interferenzbedingungen:			
Reflexe vorhanden nur für			
$hkl: h+k+l = 2n$;			
Besetzte Lagen:			
$\left. \begin{array}{l} 8(c) \text{ mit } X, X, X; X, -X, -X; -X, X, -X; -X, -X, X; \\ 6(b) \text{ mit } 0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0; \\ 2(a) \text{ mit } 0, 0, 0; \end{array} \right\} + (0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2)$			
b) <u>spezielle Daten</u>			
	$(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$	K_3SbS_4	Na_3SbS_4
Atom- lagen	2 Sb in 2(a) 6 NH_4^+ in 6(b) 8 S in 8(c) mit $x=0.171$	2 Sb in 2(a) 6 K in 6(b) 8 S in 8(c) mit $x=0.178$	2 Sb in 2(a) 6 Na in 6(b) 8 S in 8(c) mit $x=0.187$
Gitter- parameter	$a = 7.94 \text{ \AA}$	$a = 7.67 \text{ \AA}$	$a = 7.17 \text{ \AA}$
V_{EZ}	$500.6 \text{ \AA}^3$	$451.2 \text{ \AA}^3$	$368.6 \text{ \AA}^3$
$d_{r\ddot{o}}$	2.02 g/cm^3	2.70 g/cm^3	2.87 g/cm^3
d_{exp}	2.05 g/cm^3	nicht best.	nicht best.
Zuverlässig- keitsindex	0.11 über 71 Reflexe	0.20 über 30 Reflexe	0.19 über 12 Reflexe

Tabelle 45 Wichtige interatomare Abstände in den Strukturen von $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$, K_3SbS_4 und Na_3SbS_4

	$(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$	K_3SbS_4	Na_3SbS_4
Sb-S-Abstand (4mal)	2,35 Å	2,37 Å	2,32 Å
Abstände im Kation- Schwefel-Koordina- tionspolyeder			
a) kurzer Abstand (4mal)	3,24 Å	3,13 Å	2,94 Å
b) langer Abstand (4mal)	3,94 Å	3,75 Å	3,44 Å
S-S-Abstand inner- halb eines Tetraeders	3,84 Å	3,86 Å	3,79 Å
kürzester S-S-Abstand zwischen benachbarten Tetraedern	4,35 Å	4,14 Å	3,81 Å

des Kristalls. Der Lageparameter der Schwefelatome im K_3SbS_4 ist daher weniger genau bestimmt, als im $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$. Aus dem relativ flachen Minimum des R-Wertes in der Umgebung des gefundenen Parameters läßt sich für den Sb-S-Abstand, der sich mit $p = 0,178$ zu 2,37 Å berechnet, ein Fehler von $\pm 0,04$ Å abschätzen. Die kristallographischen Daten des K_3SbS_4 sind in Tab. 44 aufgeführt zusammen mit denen der isotypen Verbindungen, weitere Atomabstände finden sich in Tab. 45.

c) Na_3SbS_4

Da im Falle des Na_3SbS_4 keine Einkristalle isoliert werden konnten, die Pulveraufnahmen aber auf die Isotypie zum $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ hindeuteten, wurden diese zur Strukturbestimmung herangezogen. Dazu wurde ein Debye-Scherrer-Diagramm indiziert und die Reflexintensitäten abgeschätzt. Der freie Schwefelparameter wurde über trial-and-error-Zyklen optimiert. Mit dem Parameterwert $p = 0,187$, der einem Sb-S-Abstand von 2,32 Å entspricht, betrug schließlich der konventionelle R-Wert über 12 Reflexe 0,19.

Die beobachteten und berechneten Intensitäten sind in Tab. 70, Anhang E.3 aufgeführt.

Bei der geringen Reflexzahl ist der Sb-S-Abstand nur sehr ungenau bestimmt. Es muß ein Fehler von $\pm 0,06 \text{ \AA}$ in Betracht gezogen werden. Die Isotypie zum $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ jedoch ist durch die gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten gesichert. Die kristallographischen Daten finden sich in Tab. 44, einige interatomare Abstände des Na_3SbS_4 in Tab. 45.

D.3.2 Beschreibung und Diskussion der Strukturen von $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$, K_3SbS_4 und Na_3SbS_4

$(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$, K_3SbS_4 und Na_3SbS_4 kristallisieren isotyp zu einer Struktur, die auch bei den Verbindungen Ti_3BX_4 mit $\text{B} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ und $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ (53) gefunden wurde. In der Abb. 41 ist die Elementarzelle der Struktur schematisch dargestellt. Danach sind die Ecken und der Schwerpunkt des Elementarwürfels von Antimonatomen besetzt, die Mittelpunkte der Würfelkanten und -flächen von Alkali- bzw. Ammoniumionen. Jeweils vier Schwefelatome bilden um die Antimonatome einen regulären Tetraeder aus. Bedingt durch die hohe Symmetrie dieser Anordnung lassen sich alle strukturbestimmenden Atomabstände in einem Schnitt durch die Elementarzelle parallel (110) aufzeigen. In Abb. 42 ist ein solcher Schnitt dargestellt.

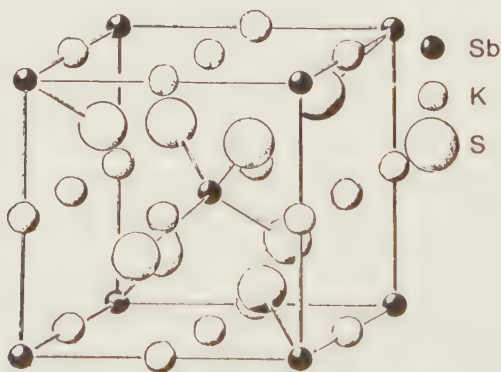


Abb. 41 Schematische Darstellung der Elementarzelle des $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ -Strukturtyps
(nach (53))

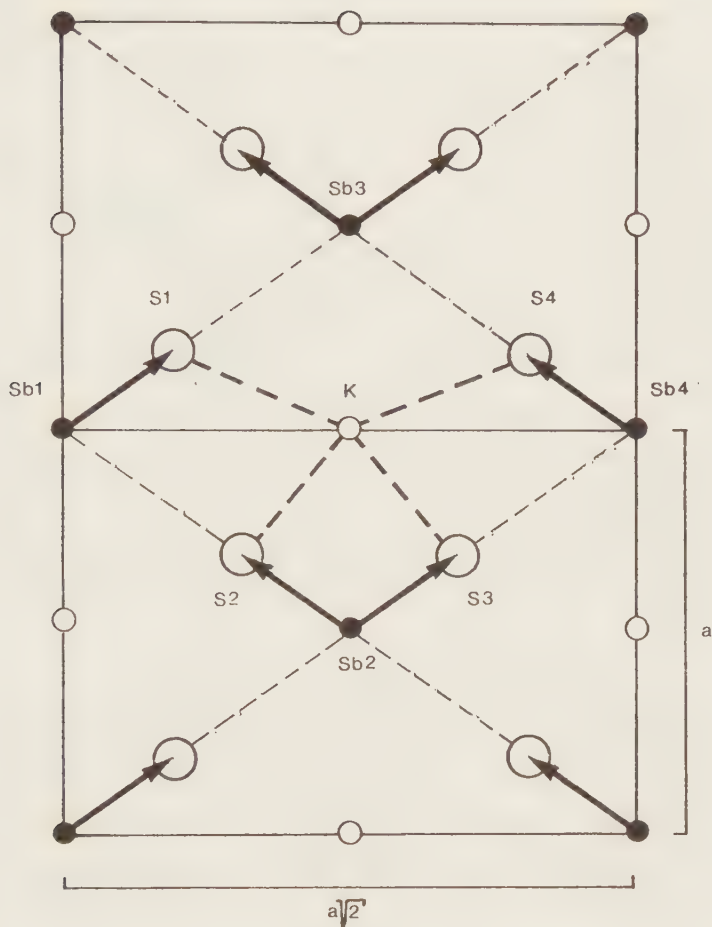


Abb. 42 Schnitt durch die Elementarzelle des $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ -Strukturtyps parallel (110)

In diesem Schnitt entspricht die Strecke Sb2-S2 dem Antimon-Schwefel-Bindungsabstand, die Strecke S1-S2 dem kürzest möglichen S-S-Abstand zwischen zwei benachbarten SbS_4 -Tetraedern. Die Strecken K-S2 und K-S1 repräsentieren die unterschiedlich langen Koordinationsabstände des einwertigen Kations zu den Schwefelatomen. Im abgebildeten Schnitt liegen vier dieser insgesamt acht Koordinationsabstände, nämlich K-S2, K-S3, K-S1 und K-S4. Der vollständige Koordinationspolyeder um das einwertige Kation ebenso wie die vollständigen Schwefeltetraeder um die Antimonatome Sb2 und Sb3

entstehen durch Anwendung der Symmetrieeoperation $\bar{4}$ auf die Achse Sb3-K-Sb2. Der Schwefel-Koordinationspolyeder, der so um das einwertige Kation ausgebildet wird, ist als Bisbissphenoid oder trigonaler Dodekaeder zu bezeichnen. Er entsteht durch Ineinandersetzen zweier verzerrter Tetraeder, in deren gemeinsamem Mittelpunkt das einwertige Kation sitzt. Innerhalb eines Tetraeders sind die Kation-Schwefelabstände gleich lang. Einer der beiden Tetraeder, im dargestellten Schnitt durch die Strecke K-S1 bzw. K-S4 vertreten, ist leicht gestaucht, der andere, repräsentiert durch die Strecke K-S2 bzw. K-S3, ist entlang der $\bar{4}$ -Achse gestreckt. Der Koordinationsabstand K-S2 ist bei den drei untersuchten Strukturen signifikant kürzer als der Abstand K-S1. Die gefundenen Werte sind der Tab. 45 zu entnehmen. Für den Fall des $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ ist der vollständige Koordinationspolyeder in Abb. 43 skizziert.

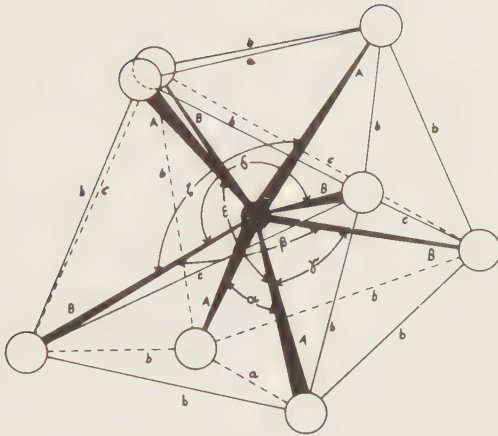
Abb. 42 zeigt, daß der kurze Kation-Schwefel-Koordinationsabstand in einfacher Weise mit der Gitterkonstanten a verknüpft ist. Im Dreieck K-Sb2-S2 mit $\text{K-Sb2} = a/2$ entspricht der Winkel an Sb2 dem halben Tetraederwinkel. Die Gitterkonstante ist somit eine Funktion der Sb-S-Bindungslänge und des Kation-Schwefel-Abstandes. Man erhält die Beziehung:

$$(\text{K-S})^2 = (a/2)^2 + (\text{Sb-S})^2 - a(\text{Sb-S}) \cos(109^\circ 28' / 2).$$

Außer diesem K-S-Abstand, der einen vom jeweiligen Kation abhängigen Grenzwert nicht unterschreiten darf, ist als weiterer limitierender Faktor für die Gitterkonstante der kürzest mögliche S-S-Abstand zu untersuchen, der zwischen zwei benachbarten SbS_4 -Tetraedern auftritt. Auf dem dargestellten Schnitt wird dieser Abstand durch die Strecke S1-S2 repräsentiert. Der funktionale Zusammenhang zwischen Gitterkonstante a , dem Sb-S-Bindungsabstand und der Strecke S1-S2 ist der Abb. 42 wiederum unmittelbar zu entnehmen. Da im Dreieck S1-Sb1-S2 der Winkel an Sb1 durch die Raumgruppensymmetrie festgelegt ist - er beträgt $180^\circ - 109^\circ 28'$ - und die Strecke Sb1-S2 durch $a/2\sqrt{3} - (\text{Sb-S})$ gegeben ist, ist die Gitterkonstante lediglich eine Funktion von S1-S2 und Sb-S. Man erhält die Beziehung:

$$(\text{S-S})^2 = (\text{Sb-S})^2 + (a/2\sqrt{3} - (\text{Sb-S}))^2 - 2(\text{Sb-S})(a/2\sqrt{3} - (\text{Sb-S})) \cos 70^\circ 32'.$$

Nimmt man als untere Grenze für S-S $3,62 \text{ \AA}$ an, einen Wert, wie man ihn etwa im K_3PS_4 (43) und im $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ (vergleiche diese Arbeit) als S-S-Abstand zwischen zwei nächstbenachbarten SbS_4 -Tetraedern findet, so errechnet sich mit $\text{Sb-S} = 2,35 \text{ \AA}$ eine kleinstmögliche Gitterkonstante von $a = 6,92 \text{ \AA}$.



$$\begin{aligned}
 A &= 3,24 \text{ \AA} \\
 B &= 3,94 \text{ \AA} \\
 a &= 3,84 \text{ \AA} \\
 b &= 4,35 \text{ \AA} \\
 c &= 5,89 \text{ \AA} \\
 \alpha &= 72^{\circ} 46' \\
 \beta &= 139^{\circ} 36' \\
 \gamma &= 73^{\circ} 52' \\
 \delta &= 96^{\circ} 50' \\
 \epsilon &= 130^{\circ} 48' \\
 \zeta &= 146^{\circ} 31' \\
 (\zeta &= 360^{\circ} - \beta - \gamma)
 \end{aligned}$$

Abb. 43 $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$: Koordination der Schwefelatome (nicht ausgefüllte Kreise) um ein Ammoniumion (Mitte)

Die Gitterkonstanten von $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ und K_3SbS_4 liegen mit 7.94 Å bzw. 7.67 Å beträchtlich, die Gitterkonstante des Na_3SbS_4 liegt mit 7.17 Å immer noch signifikant über diesem Grenzwert. Die Dimensionen der Elementarzelle werden daher in den drei Verbindungen allein durch den kurzen Kation-Schwefel-Koordinationsabstand bestimmt. Dieser Abstand entspricht im $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ u. K_3SbS_4 sehr gut, im Na_3SbS_4 nur mit Einschränkungen der Summe der Ionenradien, die in der Literatur üblicherweise für $(\text{NH}_4)^+$ (1.43 Å), K^+ (1.33 Å), Na^+ (0.98 Å; (54)) und S^{2-} (1.84 Å; (54)) angegeben werden. Um bei kovalenten Sb-S-Bindungen nicht mit einem Sulfidionenradius rechnen zu müssen, ist es vernünftiger, jene Größen miteinander zu vergleichen, die durch Subtraktion des Kationenradius vom experimentell bestimmten Kation-Schwefel-Abstand erhalten werden. Dadurch wird auch weitgehend der Einfluß der Koordinationszahl auf den in der Literatur tabellierten Ionenradius des Kations eliminiert, da man annehmen darf, daß die Radien aller miteinander verglichener Kationen in gleichem Maße davon betroffen werden. Im $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ erhält man so als Differenz 1.81 Å, im K_3SbS_4 1.80 Å und im Na_3SbS_4 1.96 Å. Der Wert von 1.81 Å entspricht gerade dem halben S-S-Abstand zwischen zwei nächsten benachbarten SbS_4 -Tetraedern im K_3PS_4 und $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ und ist nur geringfügig kleiner als der angeführte Sulfidionenradius. Der innerhalb der Fehlergrenze gleiche Wert für $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ und K_3SbS_4 zeigt, daß ein einfaches ionogenes Modell ausreicht, um die interatomaren Abstände in dieser Struktur zu deuten. Im Na_3SbS_4 beträgt die Differenz 1.96 Å. Auch dieser Wert fügt sich noch in das Bild der ausschließlich durch ionogene Wechselwirkung bedingten Koordinationsabstände, insbesondere, wenn man ihn mit Literaturwerten vergleicht. So findet man im Na_2S einen Na-S-Abstand von 2.83 Å (55) und im Schlipfeschen Salz ($\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) einen Na-S-Abstand von 2.91 Å (46). Nach Subtraktion des Na^+ -Ionenradius von 0.98 Å erhält man 1.85 Å bzw. 1.93 Å.

Dennoch weist dieser abweichende Differenzwert beim Na_3SbS_4 darauf hin, daß das kleinere Natriumion in der dodekaedrischen Umgebung nicht mehr so optimal koordiniert wird, wie die größeren Kalium- und Ammoniumionen. Zu Beginn der Strukturaufklärung war auch vermutet worden, daß beim Übergang vom K_3SbS_4 zum Na_3SbS_4 die Struktur in den Ag_3PO_4 - bzw. Ag_3AsO_4 -Typ (56) umklappen könnte. In diesem ebenfalls kubischen Strukturtyp ist die Anordnung der tetraedrischen PO_4^{3-} bzw. AsO_4^{3-} -Anionen identisch mit der Anordnung der SbS_4^{3-} -Ionen im $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ -Typ. Die Silberionen besetzen aber nicht die Dodekaederlücken, sondern die kleineren Tetraederlücken. Gegen das Umklappen der Struktur spricht allerdings die für Natriumionen äußerst ungewöhnliche

Koordinationszahl 4. Strukturfaktorenrechnungen schlossen diese Möglichkeit eindeutig aus.

Daß auch Verbindungen im $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ -Typ kristallisieren können, bei denen kovalente Bindungsanteile am Kation-Schwefel-Abstand diskutiert werden müssen, zeigen die eingangs erwähnten ternären Thallium-Chalkogenide der Zusammensetzung Tl_3BX_4 mit $\text{B} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ und $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ (53). So beträgt im Tl_3VS_4 der kurze Tl-S-Koordinationsabstand $3.1 \text{ \AA}$, der lange Koordinationsabstand $3.7 \text{ \AA}$. Der Wert von $3.1 \text{ \AA}$ ist für eine reine Ionenbindung zu klein. Als Tl^+ -Ionenradius findet man in der Literatur $1.44 \text{ \AA}$ (nach Pauling (54)) und $1.51 \text{ \AA}$ (nach Goldschmidt (54)). In (57) wird der überprüfte Wert von $1.47 \text{ \AA}$ angeführt. Demnach sollte der Tl-S-Abstand bei rein ionogener Bindung nicht kleiner sein als der Ammonium-Schwefel-Abstand im $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$. Wie bei kovalenten Tl-S-Bindungsanteilen zu erwarten, ist dagegen die V-S-Bindung im Tl_3VS_4 mit $2.3 \text{ \AA}$ signifikant länger als etwa im $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$ (50). In diesem Salz, das im $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ -Typ kristallisiert, betragen die V-S-Bindungen des verzerrten VS_4^{3-} -Tetraeders $2.16 \text{ \AA}$, $2.18 \text{ \AA}$ (2mal) und $2.09 \text{ \AA}$, während die Ammonium-Schwefel-Abstände (kürzester Wert: $3.21 \text{ \AA}$) wieder für rein ionogene Koordinationsbeziehungen sprechen.

D.4 Die Struktur des $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$

Die Struktur des $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ war in unserem Arbeitskreis bereits früher aus Weissenbergaufnahmen abgeleitet worden (52). Die 14 freien Lageparameter dieser Struktur mußten dabei ohne die Hilfe moderner Rechenprogramme optimiert werden. Um zum Vergleich mit dem $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ -Typ, bei dem nur ein Lageparameter zu variieren und somit auch aus wenig Reflexen recht genau zu bestimmen ist, auf verlässliche Bindungsabstände zurückgreifen zu können, wurde die $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ -Struktur überarbeitet.

D.4.1 Verfeinerung der $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ -Struktur

a) Aufnahmemethode

Ein leistenförmiger Kristall mit gut ausgebildeten Flächen, der durch Eindunsten einer Lösung von As_2S_5 in wäßrigem Ammoniumsulfid unter Ammoniakatmosphäre (siehe S. 128) gewonnen worden war, wurde in einem Markröhrchen eingeschmolzen. Der Kristall war etwa 0.3 mm lang und hatte einen Durchmesser von ca. 0.1 mm . In einem automatischen Siemens-Vierkreisdiffraktometer wurde er so orientiert, daß die Leistenachse,

die parallel zur kristallographischen a-Achse verläuft, mit der Phi-Kreis-Achse des Diffraktometers zusammenfiel.

Mit MoK_α -Strahlung wurden nach der 5-Punkt-Methode (siehe Anhang S. 160) etwa 3400 Reflexe abgetastet. Davon wurden 210 Reflexe, bei denen das Verhältnis von Untergrundintensität zu Peakintensität den Wert 0,9 überstieg, als nicht beobachtet eingestuft und ausgesondert. Von den verbliebenen Reflexen waren 2370 symmetrieeunabhängig. Aus den Winkelkoordinaten von 30 Reflexen mittlerer Intensität, die im reziproken Raum annähernd gleichmäßig verteilt waren, wurden gemäß Anhang, S. 159 verfeinerte Gitterparameter gewonnen. Sie sind in Tab. 46 mitaufgeführt.

b) Verfeinerung der Atomparameter

Auf eine rechnerische Berücksichtigung der Absorption mußte wegen der nicht kugelförmigen Gestalt des Kristalls verzichtet werden. Der lineare Schwächungskoeffizient, der sich aus den Massenschwächungskoeffizienten für Stickstoff, Arsen und Schwefel (tabelliert in International Tables (9), Vol. III, S. 162) für MoK_α -Strahlung zu $\mu = 44,3 \text{ cm}^{-1}$ errechnet, läßt eine solche Vernachlässigung der Absorptionseinflüsse bei den Dimensionen des vermessenen Kristalls gerechtfertigt erscheinen. Dafür sprechen auch die Meßergebnisse von symmetrieäquivalenten Reflexen. Nach einem Rechenprogramm von G.M. Sheldrick (17) (siehe Anhang S. 164) wurde durch Mitteilung über die Abweichungen zwischen symmetriegleichen Reflexen ein "R-Wert" von 0,03 errechnet. Dieser Wert bedeutet analog zu den bei $F_{\text{beob.}}/F_{\text{ber.}}$ -Vergleichen üblichen Richtigkeitsquotienten sehr gute Übereinstimmung. Bei den Least-squares-Rechnungen zur Parameteranpassung wurden die 2370 nicht symmetrieäquivalenten Reflexe eingesetzt. Über die Intensitäten der symmetriegleichen Reflexe war zuvor gemittelt worden. Die Parameterverfeinerung folgte dem Schema, nach dem auch bei der Bestimmung der Thioantimonitstrukturen vorgegangen worden war. Zunächst wurden die bei der früheren Strukturaufklärung erhaltenen Positionsparameter zusammen mit einem allgemeinen Skalierungsfaktor optimiert. Nach Einführung isotroper Temperaturfaktoren, die erst allein, dann zusammen mit dem Skalierungsfaktor und schließlich gemeinsam mit den Positionsparametern verfeinert wurden, betrug der konventionelle Richtigkeitskoeffizient für die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Strukturparametern 0,09. Daraufhin wurden die isotropen Temperaturfaktoren in Koeffizienten anisotroper Temperaturfaktoren umgewandelt. Diese wurden in drei Least-squares-Zyklen zusammen mit den Lageparametern und dem Skalierungsfaktor variiert.

Tabelle 46 Kristallographische Daten und verfeinerte Strukturparameter des $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$

Orthorhombisch: $a = 9.343 \pm 0.005 \text{ \AA}$;
 $b = 10.976 \pm 0.005 \text{ \AA}$;
 $c = 9.524 \pm 0.005 \text{ \AA}$;

$V_{EZ} = 976.7 \text{ \AA}^3$; $z = 4$;
 $d_{R\ddot{o}} = 1.75 \text{ g/cm}^3$;

Raumgruppe: $Pnma - D_{2h}^{16}$;

Lageparameter:

	x	y	z
4 N(1) in 4(c)	0.3572(5)	0.2500(0)	0.5911(5)
8 N(2) in 8(d)	0.5600(3)	0.0401(3)	0.2039(4)
4 As in 4(c)	0.2762(1)	0.2500(0)	0.0222(1)
4 S in 4(c)	0.3106(1)	0.2500(0)	0.2464(1)
4 S(2) in 4(c)	0.4836(1)	0.2500(0)	0.9155(1)
8 S(3) in 8(d)	0.1601(1)	0.0872(1)	0.9620(1)

Temperaturfaktoren (zur Definition siehe Anhang S. 164);

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N(1)	0.0353(22)	0.0747(40)	0.0314(24)	0.0000(0)	-0.0003(21)	0.0000(0)
N(2)	0.0370(15)	0.0309(15)	0.0463(21)	-0.0072(16)	-0.0003(16)	-0.0024(14)
As	0.0184(2)	0.0226(2)	0.0190(2)	0.0000(0)	-0.0008(2)	0.0000(0)
S(1)	0.0319(5)	0.0305(6)	0.0180(5)	0.0000(0)	-0.0017(4)	0.0000(0)
S(2)	0.0206(4)	0.0302(6)	0.0272(6)	0.0000(0)	0.0035(4)	0.0000(0)
S(3)	0.0311(4)	0.0343(5)	0.0352(5)	-0.0081(4)	-0.0016(4)	-0.0102(4)

Zuverlässigkeitsindex über 2371 Reflexe: 0.057.

Bereits im zweiten Zyklus konvergierte das Strukturmodell. Der konventionelle Richtigkeitskoeffizient über alle Reflexe betrug schließlich 0,057. In Tab. 74, Anhang E. 3 sind berechnete und beobachtete F-Werte einander gegenübergestellt. Die verfeinerten Strukturparameter sind in Tab. 46 aufgeführt.

D.4.2 Beschreibung und Diskussion der $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ -Struktur

$(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der gewählten Aufstellung wird die b-Achse der Elementarzelle bei $y = 1/4$ und $y = 3/4$ von Spiegelebenen geschnitten, die parallel (010) verlaufen. Die Arsenatome, die die spezielle Lage 4c besetzen, liegen in den Spiegelebenen und sind tetraedrisch von vier Schwefelatomen umgeben. Zwei Schwefelatome eines Tetraeders sind ebenfalls in diesen Ebenen lokalisiert, während die restlichen zwei Schwefelatome eines AsS_4 -Tetraeders spiegelsymmetrisch zu diesen Ebenen angeordnet sind. Die Symmetrie der kristallographisch gleichwertigen AsS_4 -Tetraeder ist demgemäß zu C_s erniedrigt. Nach den Ergebnissen der Strukturverfeinerung sind die AsS_4 -Polyeder jedoch nur geringfügig gegenüber der idealen Tetraedersymmetrie verzerrt. Die As-S-Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 47 aufgeführt. In Abb. 44 ist der AsS_4 -Polyeder dargestellt. Bei der Erstbestimmung der Struktur (52) war eine stärkere Verzerrung des Tetraeders gefunden worden. Als Bindungsabstände waren 2,17, 2,15 (2mal) und 2,20 Å erhalten worden.

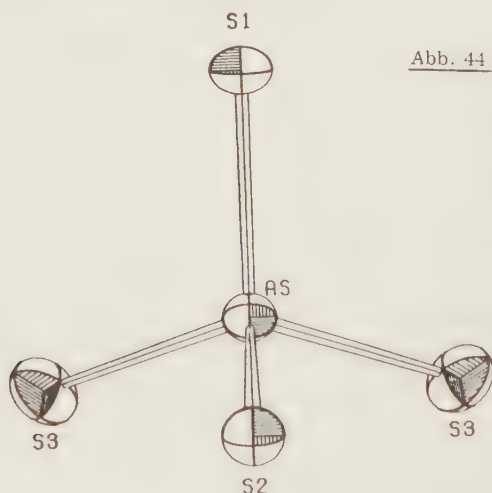


Abb. 44 $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$: Darstellung des AsS_4 -Tetraeders. Die Ellipsoide der anisotropen Temperaturbewegung sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit maßstäblich gezeichnet.

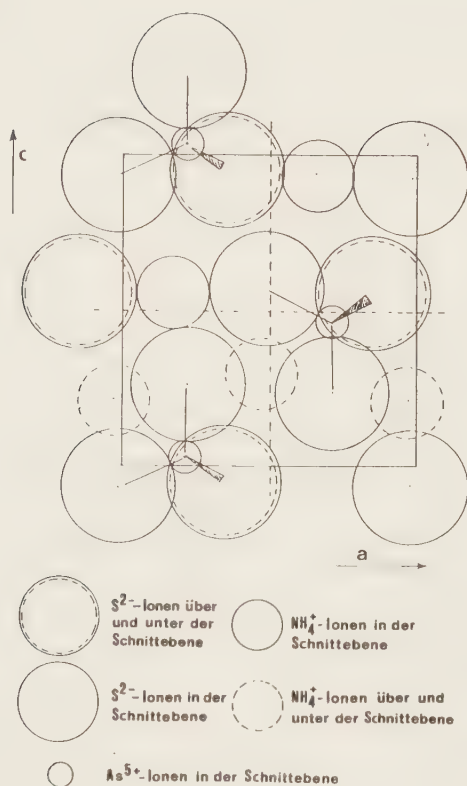


Abb. 45 $(NH_4)_3AsS_4$: Schnitt durch die Elementarzelle bei $y=1/4$.

In Abb. 45, die einen Schnitt parallel (010) bei $y = 1/4$ darstellt, ist die Anordnung der AsS_4 -Tetraeder in der Elementarzelle skizziert. Man erkennt, daß die Tetraeder der einen Reihe mit ihren Spitzen in Richtung der positiven c-Achse zeigen, die Tetraeder der benachbarten Reihe in Richtung der negativen c-Achse. Eine solche Anordnung von tetraedrischen Baueinheiten mit C_2 -Symmetrie ist in der Natur häufig verwirklicht. So findet man in den Olivinen eine völlig analoge Verteilung von SiO_4 -Tetraedern. In der Koordination der Kationen besteht jedoch ein wesentlicher Unterschied zwischen dem $(NH_4)_3AsS_4$ und dem Strukturtyp der Olivine. In den Olivinen lassen sich die Koordinationspolyeder der zweiwertigen Kationen, die alle auf speziellen Lagen sitzen, in guter Näherung als Oktaeder beschreiben. Im $(NH_4)_3AsS_4$ dagegen sind die einwertigen

Tabelle 47 Interatomare Abstände (in Å) und Winkel (in Grad) im $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$
(in Klammern Standardabweichungen)

a) Abstände und Winkel im AsS_4 -Tetraeder (siehe Abb. 45)

As-S-Abstände:

As-S(1): 2.159(1)

As-S(3): 2.167(1) (2mal)

As-S(2): 2.188(1)

Winkel am As-Atom und S-S-Abstände:

	Winkel	S-S-Abstände
S(1)-As-S(3):	109.6(1) (2mal)	3.536(1) (2mal)
S(1)-As-S(2):	109.1(1)	3.542(2)
S(2)-As-S(3):	108.7(1) (2mal)	3.539(1) (2mal);
S(3)-As-S(3):	111.1(2)	3.573(2)

b) Abstände im N(1)-S-Polyeder

N(1)-S-Abstände:

N(1)-S(2): 3.307(5)

-S(1): 3.312(5)

-S(3): 3.385(5) (2mal)

-S(2): 3.491(5)

-S(3): 3.903(5) (2mal)

c) Abstände im N(2)-S-Polyeder

N(2)-S-Abstände:

N(2)-S(1): 3.302(3)

-S(1): 3.319(3)

-S(3): 3.357(3)

-S(3): 3.360(3)

-S(2): 3.405(4)

-S(3): 3.497(3)

-S(2): 3.655(4)

Fortsetzung von Tabelle 47

d) Abstände in der Koordinationssphäre der S(1)-Atome

S(1)-Atomabstände:

S(1)-As:	2.159(1)	
-N(2):	3.302(3)	(2mal);
-N(1):	3.312(5)	
-N(2):	3.319(3)	(2mal);
-S(3):	3.536(1)	(2mal);
-S(2):	3.542(2)	
-S(3):	4.242(2)	(2mal);

e) Abstände in der Koordinationssphäre der S(2)-Atome

S(2)-Atomabstände:

S(2)-As:	2.188(1)	
-N(1):	3.307(5)	
-N(2):	3.405(4)	(2mal)
-N(1):	3.491(5)	
-S(3):	3.539(1)	(2mal)
-S(1):	3.542(2)	
-N(2):	3.655(4)	(2mal);
-S(3):	4.341(2)	(2mal);

f) Abstände in der Koordinationssphäre der S(3)-Atome

S(3)-Atomabstände:

S(3)-As:	2.167(1)	S(3)-S(2):	3.539(1)
-N(2):	3.357(3)	-S(3):	3.573(2)
-N(2):	3.360(3)	-S(3):	3.625(2)
-N(1):	3.385(5)	-N(1):	3.903(5)
-N(2):	3.497(3)		
-S(1):	3.536(1)	-S(1):	4.242(2)

Fortsetzung von Tabelle 47

g) <u>kürzeste As-N-Abstände</u>		
As-N-Abstände		
As-N(2):	3.916(3)	(2mal);
-N(2):	4.024(3)	(2mal);
-N(1):	4.061(5)	
-N(2):	4.137(3)	(2mal);
-N(1):	4.175(5)	
h) <u>kürzeste S-S-Abstände zwischen benachbarten AsS₄-Tetraedern</u>		
S-S-Abstände:		
S(3)-S(3):	3.625(3)	
S(3)-S(1):	4.242(2)	(2mal);
S(3)-S(2):	4.341(2)	(2mal);
i) <u>kürzeste N-N-Abstände</u>		
N-N-Abstände:		
N(1)-N(2):	3.814(5)	(2mal);
N(1)-N(2):	4.573(6)	(2mal);

Kationen, die die Lagen 4c und 8d besetzen, in sehr unregelmäßiger Weise an die Schwefelatome der AsS₄-Tetraeder koordiniert. Die Ammoniumionen der achtzähligen Lage haben sieben nächste Schwefelnachbarn im Abstand von 3.30 Å bis 3.66 Å. Die Ammoniumionen der vierzähligen Lage sind von fünf Schwefelatomen im Abstand von 3.31 bis 3.49 Å umgeben. Zwei weitere Schwefelatome sind 3.90 Å entfernt. In Abb. 46 sind die Koordinationspolyeder der Ammoniumionen und ihre gegenseitige Verknüpfung schematisch dargestellt. Abb. 47 zeigt eine Gesamtansicht der Elementarzelle von (NH₄)₃AsS₄.

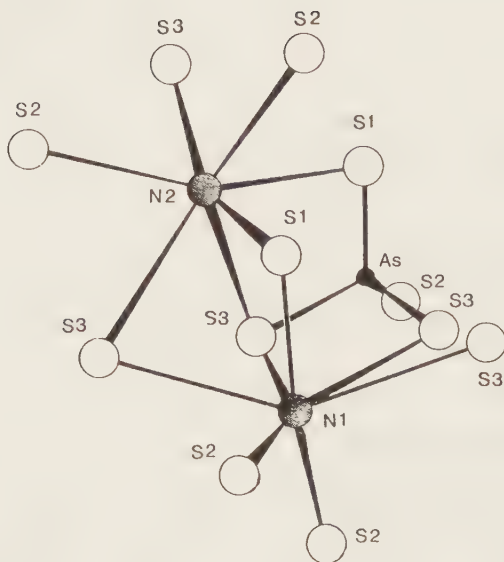


Abb. 46 $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$: Verknüpfung der Ammoniumkoordinationspolyeder.

Im $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ -Typ kristallisieren auch die Verbindungen K_3PS_4 (43), K_3AsS_4 (siehe S. 129), K_3VS_4 (58) und $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$ (50). Die kristallographischen Daten dieser Verbindungen sind in Tab. 48 zusammengefaßt. Es fällt auf, daß keine eindeutigen Korrelationen zwischen der Größe der Kationen und der MS_4 -Tetraeder einerseits, und den einzelnen kristallographischen Achsen andererseits aufgestellt werden können. Daß die mittleren Abmessungen der MS_4 -Tetraeder selbst in der erwarteten Weise mit der Größe der M^{5+} -Ionen variieren, zeigt der in Tab. 49 durchgeführte Vergleich zwischen den Differenzen der experimentell bestimmten mittleren M-S-Abstände und den Differenzen der in der Literatur üblicherweise angegebenen M^{5+} -Ionenradien. Da die einwertigen Kationen jedoch keine starren Koordinationspolyeder induzieren, bilden sich in den individuellen Strukturen durch Verzerren und Kippen der MS_4 -Tetraeder jeweils neue, nicht an bestimmte Vorzugsrichtungen gebundene Gleichgewichtslagen aus.

Tabelle 48 Kristallographische Daten und Packungsdichten (PD) der Alkalitetrathiosphosphate, -vanadate und -arsenate

(Raumgruppe Pnma-D_{2h}^{16} , $z=4$, $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ -Strukturtyp)

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$d_{\text{exp.}}$ (g/cm ³)	d_x (g/cm ³)	V_{EZ} (Å ³)	PD (%)
K_3PS_4 (43)	9.10	10.51	9.01	2.14	2.13	861.7	59.9
K_3VS_4 (58)	9.14	10.59	9.10	2.22	2.24	881.8	58.4
K_3AsS_4	9.12	10.52	9.51	2.19	2.34	912.4	56.6
$(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$ (50)	9.40	10.79	9.31	1.62	1.57	944.3	57.7
$(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$	9.34	10.98	9.52	1.75	1.76	976.7	56.0

Erläuterung: Die Packungsdichten wurden nach dem Modell der starren Kugeln berechnet. Als Sulfidradius wurde 1.81 Å verwendet (= Differenz zwischen NH_4^+ -Ionenradius und dem NH_4^+ -S-Abstand im $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$), als Kationenradius wurden Literaturwerte eingesetzt ($r_{\text{NH}_4^+} = 1.43 \text{ Å}$, $r_{\text{K}^+} = 1.33 \text{ Å}$, $r_{\text{Na}^+} = 0.98 \text{ Å}$, siehe S. 138). Der M^{5+} -Radius wurde durch Subtraktion des Sulfidradius (1.81 Å) vom jeweiligen mittleren M-S-Abstand erhalten (wegen ihrer Kleinheit fallen diese Radien bei der Berechnung der Packungsdichten nicht ins Gewicht).

Tabelle 49 Vergleich der P-S-, V-S-, As-S- und Sb-S-Abstände mit den Ionenradien von P^{5+} , V^{5+} , As^{5+} und Sb^{5+}

a) mittlere M^{5+} -S-Abstände:			
P-S (43)	V-S (50)	As-S (siehe Tab. 47)	Sb-S (siehe Tab. 44)
2,02	2,09	2,16	
2,04	2,16	2,19	2,35
2,08	2,14	2,17	(4mal)
(2mal)	(2mal)	(2mal)	
Mittel: <u>2,06</u>	<u>2,13</u>	<u>2,17</u>	<u>2,35</u>
b) Vergleich der M^{5+} -S-Differenzen mit den M^{5+} -Radiendifferenzen:			
M^{5+} -S-Differenzen		M^{5+} -Radiendifferenzen	
(Sb-S) - (As-S)	0,18	$r_{Sb^{5+}} - r_{As^{5+}}$	0,16
(Sb-S) - (V-S)	0,22	$r_{Sb^{5+}} - r_{V^{5+}}$	0,22
(Sb-S) - (P-S)	0,29	$r_{Sb^{5+}} - r_{P^{5+}}$	0,27
(As-S) - (V-S)	0,04	$r_{As^{5+}} - r_{V^{5+}}$	0,06
(As-S) - (P-S)	0,11	$r_{As^{5+}} - r_{P^{5+}}$	0,11
(V-S) - (P-S)	0,07	$r_{V^{5+}} - r_{P^{5+}}$	0,05
c) verwendete Ionenradien:			
$r_{Sb^{5+}} = 0,62$ (57); $r_{As^{5+}} = 0,46$ (57); $r_{V^{5+}} = 0,40$ (59); $r_{P^{5+}} = 0,35$ (57).			

Erläuterung: Der hier verwendete V^{5+} -Radius wurde von Goldschmidt angegeben. In Tabellen, die sich auf Paulingsche Angaben stützen, wird dagegen dem V^{5+} mit $0,59 \text{ \AA}$ ein größerer Radius zugeteilt, als dem As^{5+} . Das widerspricht aber experimentellen Befunden, wie der obige Vergleich von As-S- und V-S-Abständen zeigt. Struktur-Untersuchungen an anderen sulfidischen Verbindungen mit M^{5+} - S_4 -Tetraedern führen zum selben Ergebnis. So findet man im Mineral Enargit, Cu_3AsS_4 , einen As-S-Abstand von $2,22 \text{ \AA}$ und im Mineral Sulvanit, Cu_3VS_4 , einen V-S-Abstand von $2,19 \text{ \AA}$ (60).

Auf diese Weise ist es möglich, daß sich etwa im K_3PS_4 und im $(NH_4)_3AsS_4$ trotz unterschiedlicher Kationen und Tetraedereinheiten derselbe minimale S-S-Abstand von $3.62 \text{ \AA}$ zwischen zwei nächstbenachbarten MS_4 -Tetraedern einstellt. Auf diese "Anpassungsfähigkeit" ist es zurückzuführen, daß die Packungsdichten bei den im $(NH_4)_3AsS_4$ -Typ kristallisierenden Verbindungen nur innerhalb geringer Grenzen schwanken (siehe Tab. 48). Es ist auch verständlich, daß die Elementarzellenvolumina bei vergleichbaren relativen Packungsdichten im Gegensatz zu den einzelnen kristallographischen Achsen eindeutig mit der Größe der einwertigen Kationen und der Tetraedereinheiten korreliert sind. Diese Zusammenhänge werden im folgenden am Vergleich mit dem $(NH_4)_3SbS_4$ -Strukturtyp diskutiert.

D. 5 Vergleichende Betrachtung des $(NH_4)_3AsS_4$ -Typs und des $(NH_4)_3SbS_4$ -Typs

Ein Vergleich der Elementarzellen von $(NH_4)_3AsS_4$ und $(NH_4)_3SbS_4$, wie sie in den Abb. 47 und 41 dargestellt sind, läßt kaum Beziehungen zwischen den beiden Strukturtypen erkennen. Verwandtschaft und wesentliche Unterschiede werden deutlicher, wenn man zunächst die Fernordnung im Kristall außer Acht läßt und nur die unmittelbaren "Strukturkeime" betrachtet - die von Kationen umhüllten MS_4^{3-} -Tetraeder.

Im $(NH_4)_3SbS_4$ -Typ ist jedem MS_4^{3-} -Tetraeder ein regulärer Oktaeder aus sechs einwertigen Kationen umbeschrieben (Abb. 48). Der Oktaeder ist so orientiert, daß die Verbindungslinien der Kationen zum zentralen Sb-Atom die Tetraederkanten jeweils im Mittelpunkt schneiden. Jedes Kation verbrückt so eine der sechs Tetraederkanten. Der Abstand zu den beiden Schwefelatomen der Kante entspricht dabei etwa der Summe der Ionenradien $r_{kat}^+ + r_{S^{2-}}$. Diese Anordnung von vier Sulfidionen und sechs Kationen um das fünffach geladene Zentralatom ist unabhängig vom Bestehen gerichteter kovalenter M-S-Bindungen allein aus elektrostatischen Gründen sehr günstig. Vom Zentralatom aus gesehen liegen sowohl die Sulfidionen, als auch die einwertigen Kationen auf Kugelschalen. Die Ausbildung eines Tetraeders bzw. Oktaeders bewirkt, daß die gleichgeladenen Teilchen auf jeder Kugelschale untereinander den maximalen Abstand einnehmen. Zugleich sind die beiden Koordinationspolyeder so gegeneinander orientiert, daß die Abstände zwischen den Sulfidionen und den einwertigen Kationen minimal werden, die Kationen aber optimal gegen das hochgeladene Zentralatom abgeschirmt sind.

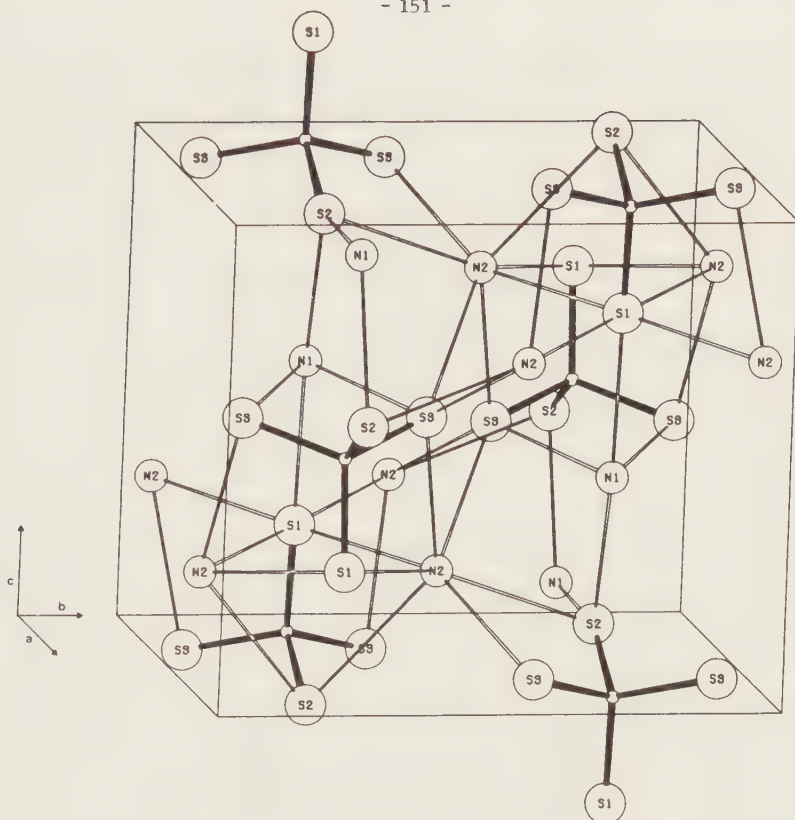


Abb. 47 $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$: Darstellung der Elementarzelle.
Zur Verdeutlichung der Koordinationsbeziehungen sind zwei AsS_4 -Tetraeder durch zwei außerhalb der Elementarzelle liegende Arsen- und Schwefelatome vervollständigt.

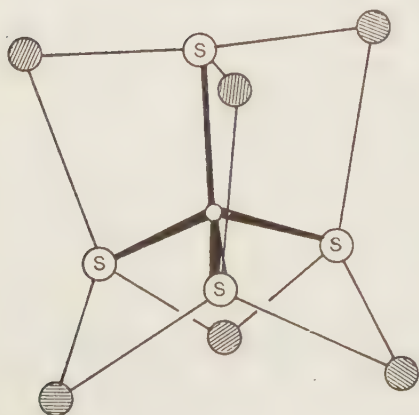


Abb. 48 Anordnung der Kationen (schraffierte Kreise) um den zentralen MS_4 -Tetraeder im $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ -Strukturtyp.

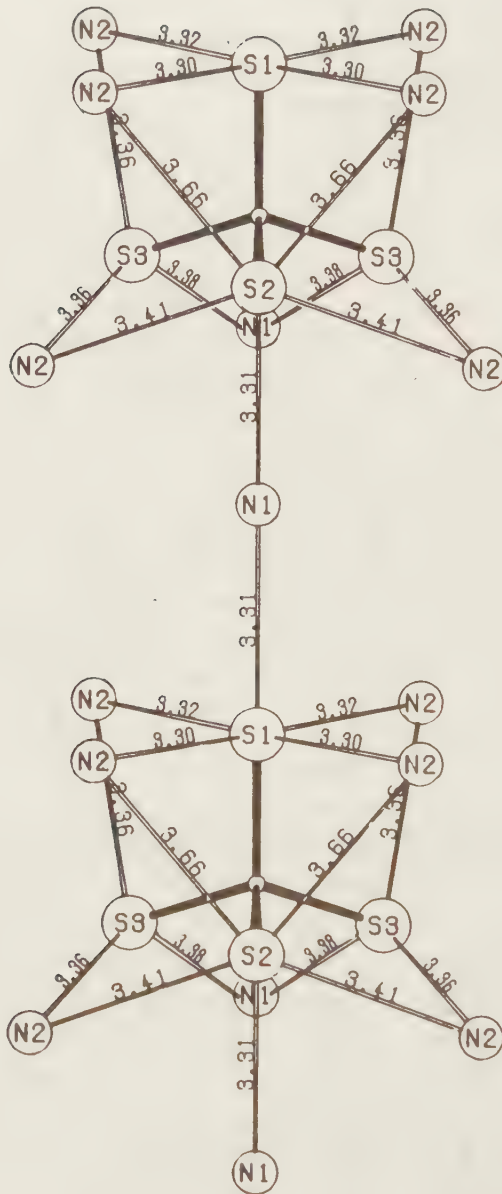


Abb. 49 Anordnung der Kationen um die MS_4 -Tetraeder im $(NH_4)_3AsS_4$ -Strukturtyp, aufgezeichnet am Beispiel des $(NH_4)_3AsS_4$.

Im $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ -Strukturtyp ist der MS_4 -Tetraeder von neun Kationen umgeben (Abb. 49). Sieben dieser Kationen verbrücken wieder Tetraederkanten. Eine Kante wird dabei von zwei Kationen verbrückt. Die zwei restlichen Kationen sind kristallographisch äquivalent und unterscheiden sich nur um die Translation c in Richtung der c -Achse. Sie verknüpfen die MS_4 -Tetraeder, die in c -Richtung so übereinander angeordnet sind, daß jeweils die Spitze eines Tetraeders auf die Basisfläche eines darüber- bzw. darunterliegenden Tetraeders weist. Etwa auf der Verlängerung der Verbindungslinie zwischen Zentralatom und Schwefelatom an der Spitze des Tetraeders sitzt das die beiden Tetraeder verknüpfende Kation. Während es so durch das Schwefelatom an der Tetraeder Spitze völlig gegen das Zentralatom des einen Tetraeders abgeschirmt ist, nähert es sich dem Zentralatom des benachbarten Tetraeders von der Basisfläche her bis auf einen Abstand, der dem der restlichen sieben Kationen entspricht. Vom Zentralatom aus betrachtet verteilen sich somit acht Kationen auf einer Kugelschale, die dem Schwefeltetraeder umbeschrieben ist. Das neunte Kation, das an die Spitze des Tetraeders koordiniert ist, ist der Kationenschale des benachbarten Tetraeders zuzuordnen.

Für die Verteilung von acht gleichgeladenen Teilchen auf einer Kugelschale gibt Gillespie (61) als wahrscheinlichste Strukturen die in Abb. 50 gezeigten an.

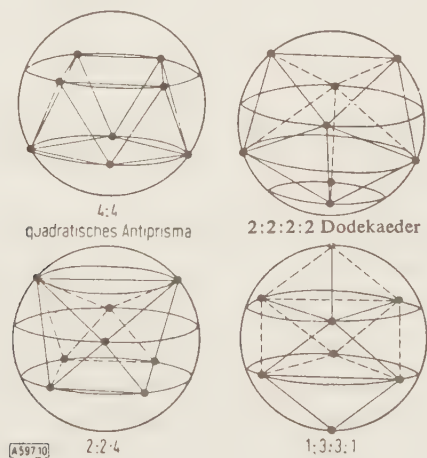


Abb. 50 Wahrscheinlichste Anordnung von acht gleichen Teilchen auf einer Kugelschale
(nach (61))

Die im $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ -Typ beobachtete Verteilung, die in der Gillespie-Terminologie als 4:3:1-Struktur zu bezeichnen ist (vgl. Abb. 51), sollte weniger stabil sein, obwohl sie nahe mit der günstigen 4:2:2-Verteilung verwandt ist. In Verbindung mit dem einbeschriebenen MS_4 -Tetraeder dürfte die gefundene Anordnung aber unabhängig von der Fernordnung im Kristall elektrostatisch optimal sein.

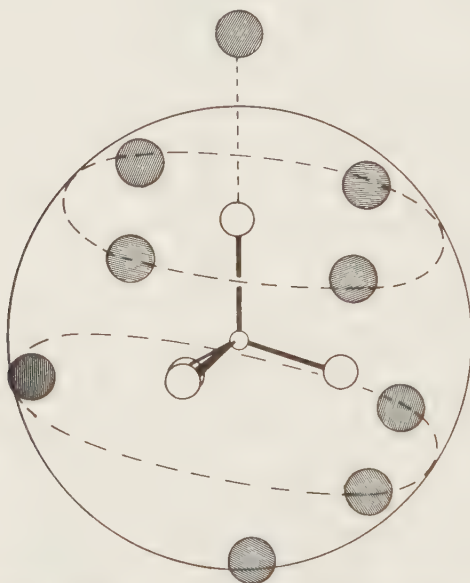


Abb. 51 Schematische Darstellung der Anordnung von Kationen (schraffierte Kreise) auf einer Kugelschale um den zentralen MS_4 -Tetraeder im $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ -Strukturtyp.

Nicht verständlich bleibt aber bei dieser Betrachtung, warum um das kleinere AsS_4^- -Ion acht, um das größere SbS_4^{3-} -Ion dagegen nur sechs Kationen gruppiert werden. Ein Grund für diese unterschiedliche Koordination kann in der besseren Abschirmung der Kationen gegen das hochgeladene Zentralatom bei den kompakteren Anionen AsS_4^- , VS_4^{3-} und PS_4^{3-} liegen. Wenn man annimmt, daß sich ein Kation auf einer dreizähligen Achse eines regulären Tetraeders den drei Schwefelatomen einer Tetraederfläche nähert, so ergibt sich der Abstand D zwischen Kation und Zentralatom als Funktion des Kation-Schwefel-Abstandes (KS) und des Zentralatom-Schwefel-Abstandes (MS) zu

$$D = \sqrt{(\text{KS})^2 - 8/9(\text{MS})^2} + 1/3\text{MS}.$$

Um einen $(\text{NH}_4)^+ - \text{S}^{2-}$ -Abstand von $3.24 \text{ \AA}$ zu erreichen, müßte sich das Ammoniumion dem zentralen Antimonatom bis auf $3.15 \text{ \AA}$ nähern ($\text{MS} = 2.35 \text{ \AA}$), im $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ ($\text{MS}_{\text{Mittel}} = 2.17 \text{ \AA}$) dagegen nur auf $3.24 \text{ \AA}$. Diese Differenz mag gering erscheinen im Vergleich zu sonstigen Schwankungen in den Ammonium-Schwefel-Koordinationsabständen. Der Abschirmungseffekt durch die dichter gepackten Sulfidionen der kleineren Tetraeder dürfte aber sicherlich viel größer sein, als es diese rein topologische Ableitung ausdrückt. Es ist daher verständlich, daß beim $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ -Typ die Kationen auf Plätze über den Tetraederkanten beschränkt sind, während beim $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ -Typ, der bei den niedrigeren Homologen des Antimons ausgebildet ist, eine Verschiebung der Kationen zu Tetraederflächen hin möglich ist. Damit kann zugleich eine höhere Koordinationszahl erreicht werden. Daß Ti_3VS_4 (53) isotyp zum $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ kristallisiert, widerspricht dieser Betrachtung nicht. Im Ti_3VS_4 besitzt der VS_4 -Tetraeder bei einem V-S-Abstand von $2.3 \text{ \AA}$ nahezu die Ausmaße eines SbS_4 -Tetraeders, offenbar bedingt durch kovalente Anteile in der Ti-S-Bindung (siehe S. 139).

Die größere Zahl von Kationen um einen MS_4 -Tetraeder im $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ -Typ wird allerdings auch erkauft durch etwas längere Kation-Schwefelabstände, als sie im $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ -Typ möglich sind. In beiden Strukturtypen wird offenbar ein Kompromiß zwischen Koordinationszahl und Koordinationsabständen geschlossen, der zu einer günstigen Packungsdichte führt. Dies zeigt ein Vergleich der Packungsdichte beider Strukturtypen, der mit Hilfe der Gattowschen Volumenregel möglich ist. Trägt man nach G. Gattow (62) die Summe der Ionenradien der Komponenten gegen die Elementarzellenvolumina der Verbindungen einer isotypen Reihe auf, so ergeben sich Geraden, deren Steigungsmaß charakteristisch für den betrachteten Strukturtyp ist. Aus theoretischen Überlegungen weiß man, daß eine lineare Abhängigkeit nicht korrekt sein kann, aber für begrenzte Bereiche vieler Gittertypen eine sehr gute Näherung darstellt. In der Abb. 52 ist für den Fall des $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ -Typs dieses Diagramm dargestellt, wobei als Radien für die Alkaliionen die aus der Literatur bekannten Standardwerte (siehe S. 138) verwendet wurden. Als Summe $r_{\text{M}^{5+}} + r_{\text{S}^{2-}}$ wurden die gemessenen, d.h. strukturell bestimmten mittleren M-S-Bindungsabstände eingesetzt. Die Gleichung für die so erhaltene Gerade der Abb. 52 ist

$$\sum r_{\text{Alkali}^+} + (\text{M-S}) = 0.17 \cdot 10^{-2} \cdot V_{\text{EZ}} + 1.98.$$

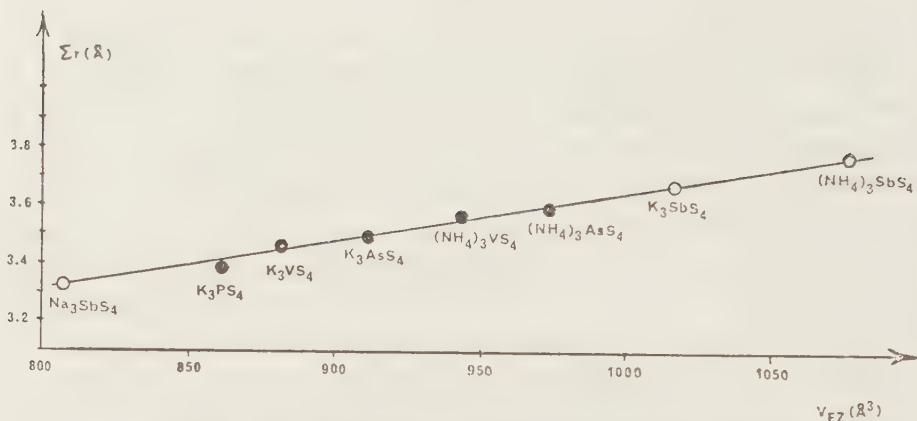


Abb. 52 Anwendung der Galloway'schen Volumenregel auf den $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ -Strukturtyp (nicht ausgefüllte Kreise bedeuten extrapolierte Werte).

Die - verglichen mit anderen Strukturtypen - extrem geringe Steigung dieser Geraden bedingt, daß selbst kleine Radienunterschiede große Änderungen im Elementarzellvolumen ergeben. In dieses Diagramm sind nun neben den bisher bekannten Vertretern (ausgefüllte Punkte) auch diejenigen Werte eingetragen, die sich aus den Radiensummen bei den Thioantimonaten ergeben würden, falls sie den $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ -Typ ausbildeten. Bei allen drei Verbindungen sind Extrapolationen notwendig, die zu Elementarzellvolumina, letztlich auch zu Molvolumina führen, die sich mit den für den tatsächlich ausgebildeten Strukturtyp berechneten Werten vergleichen lassen. In der Tab. 50 sind die Packungsdichten aufgeführt, die sich aus den bekannten Radien für die realen wie hypothetischen Strukturen ergeben. Man sieht, daß die Packungsdichten der drei Vertreter im $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ -Typ signifikant über den Werten liegen, die sich für eine Anordnung dieser Ionen in der $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ -Struktur ergeben würden. Umgekehrt lassen sich auch für die Tetrathioephosphate, -vanadate und -arsenate Packungsdichten berechnen für den Fall, daß diese Verbindungen in der $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ -Struktur kristallisierten. Wegen der hohen Symmetrie der Raumgruppe $I43m$ ist die Gitterkonstante der $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ -Struktur, wie auf S. 136 ausgeführt, durch die zwei Parameter $d_{\text{K-S}}$ (= kürzester Koordinationsabstand zwischen Alkali^+ und S^{2-}) und d_{M} (Bindungsabstand im MS_4 -Tetraeder) völlig bestimmt. Setzt man für d_{M} die experimentell bestimmten mittleren Bindungslängen ein und für $d_{\text{K-S}}$ die im $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ bzw. im K_3SbS_4 gefundenen Werte, so erhält man die hypothetischen Gitterkonstanten und Packungsdichten, die in Tab. 50

Tabelle 50 Vergleich der Packungsdichten (PD) von Verbindungen des $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ - und $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ -Strukturtyps
(Angaben, die sich auf den tatsächlich gefundenen Strukturtyp beziehen, sind umrandet)

	$(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ -Typ		$(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ -Typ		
	$V_{EZ}(\text{\AA}^3)$	PD(%)	$a(\text{\AA})$	$V_{EZ}(\text{\AA}^3)$	PD(%)
K_3PS_4	861,7	59,9	7,66	449,5	57,4
K_3VS_4	881,8	58,4	7,67	451,2	57,2
K_3AsS_4	912,4	56,6	7,67	451,2	57,2
K_3SbS_4	1017	51,0	7,67	451,2	57,4
$(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$	944,3	57,7	7,93	498,7	54,6
$(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$	976,7	56,0	7,93	498,7	54,6
$(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$	1076	50,8	7,94	500,6	54,6
Na_3SbS_4	808	55,3	7,17	368,6	60,7

aufgeführt sind. Diese Packungsdichten sind mit einer Ausnahme wiederum ungünstiger, als die des tatsächlich gefundenen Strukturtyps. Lediglich K_3AsS_4 sollte von der Raumerfüllung her bereits die $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ -Struktur bevorzugen. Die Differenz der Packungsdichten ist mit 0,6% aber nicht signifikant. Jedenfalls weist sie darauf hin, daß K_3AsS_4 in der Reihe der Kaliumsalze wohl an der Grenze des Stabilitätsbereichs der $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ -Struktur liegt.

Insgesamt läßt der Vergleich der Packungsdichten das Umklappen des $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ -Typs in den $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ -Typ plausibel erscheinen.

E. Anhang

E.1 Röntgenographische und rechnerische Methoden bei der Bestimmung
der Kristallstrukturen

E.1.1 Bestimmung der Symmetrien und der Achsen der Elementarzelle

Die röntgenographischen Strukturaufklärungen wurden außer beim Na_3SbS_4 mit Einkristalldaten durchgeführt. Dazu wurden aus Weissenberg- und Precessionaufnahmen die reziproken Gitter konstruiert. Die Achsen wurden unter Berücksichtigung der Symmetrien der Gitter und nach allgemeinen kristallographischen Konventionen festgelegt.

Zur Bestimmung der Achslängen aus Weissenbergaufnahmen wurden die ϑ -Werte der Achsreflexe verwendet. Es gilt die Bragg'sche Beziehung

$$\begin{aligned}n \cdot \lambda &= 2d_a \cdot \sin \vartheta; & n &= \text{Ordnung des betrachteten Achsreflexes;} \\& & \lambda &= \text{Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung;} \\& & d_a &= \text{Identitätsperiode in Achsrichtung;} \\& & \vartheta &= \text{Glanzwinkel des betrachteten Achsreflexes.}\end{aligned}$$

Aus d_a erhält man die Länge der reziproken Achse d_a^* nach $d_a^* = 1/d_a$.

Um Fehler im Kammerradius sowie Fehler, die durch Schrumpfung des Films beim Entwickeln und Fixieren entstehen können, auszuschalten, wurden die zur Achsbestimmung verwendeten Äquatoraufnahmen mit Si-Pulver definierten Reinheitsgrades geeicht und danach die ϑ -Werte der Achsreflexe korrigiert.

Bei den Verbindungen $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ und KSbS_2 wurde der monokline Winkel mit Hilfe von Precessionaufnahmen bestimmt. Zwischen dem monoklinen Winkel β im Kristallraum und dem entsprechenden Winkel β^* im reziproken Raum gilt die Beziehung

$$\beta = 180^\circ - \beta^*.$$

Da die Precession-Methode unverzernte Abbildungen des reziproken Gitters liefert, erhält man β^* durch Ausmessen des Winkels zwischen den Achsen a^* und c^* auf einer h0l-Precessionaufnahme. Entsprechend erhält man die Längen der reziproken Achsen durch Multiplikation der direkt gemessenen Identitätsperioden mit dem Abbildungsmaßstab der Aufnahme. Für den Abbildungsmaßstab M gilt:

$$M = 1/(m \cdot \lambda);$$

m = Abstand zwischen Kristall und Film (bei der verwendeten Apparatur betrug $m = 60$ mm);

λ = Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung.

Bei den Verbindungen KSbS_2 , $\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3$ u. $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ wurden verfeinerte Gitterparameter aus AED-Messungen gewonnen. Dazu wurden von jeweils ca. 40 bereits indizierten Reflexen mittlerer Intensität die genauen Reflexmaxima bestimmt. Durch Ausgleichung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden aus den Koordinaten der Peakmaxima die reziproken Gitterkonstanten berechnet.

Der Zusammenhang zwischen den Gitterkonstanten des Kristallraums und des reziproken Raums wird durch die folgenden Formeln beschrieben:

$$a = 1/(a^* \cdot \sin \beta^* \cdot \sin \gamma);$$

$$b = 1/(b^* \cdot \sin \alpha^* \cdot \sin \gamma); \quad c = 1/(c^* \cdot \sin \alpha^* \cdot \sin \beta);$$

$$\cos \alpha = (\cos \beta^* \cdot \cos \gamma^* - \cos \alpha^*)/(\sin \beta^* \cdot \sin \gamma^*);$$

$$\cos \beta = (\cos \alpha^* \cdot \cos \gamma^* - \cos \beta^*)/(\sin \alpha^* \cdot \sin \gamma^*);$$

$$\cos \gamma = (\cos \alpha^* \cdot \cos \beta^* - \cos \gamma^*)/(\sin \alpha^* \cdot \sin \beta^*).$$

Das Volumen der Elementarzelle errechnet sich zu

$$V_{EZ} = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \alpha \cdot \sin \beta^* \cdot \sin \gamma.$$

E.1.2 Bestimmung der Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle

Aus dem Volumen der Elementarzelle, dem Molekulargewicht der Verbindung sowie der experimentell bestimmten Dichte errechnet sich die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle zu

$$n = \frac{\rho_{\text{exp}} \cdot N_L \cdot V_{EZ}}{MG}; \quad \begin{array}{l} MG = \text{Molekulargewicht;} \\ N_L = \text{Loschmidtsche Zahl.} \end{array}$$

Die röntgenographische Dichte folgt aus

$$\rho_{\text{rö}} = \frac{n \cdot MG}{N_L \cdot V_{EZ}}; \quad \begin{array}{l} n = \text{Zahl der Formeleinheiten} \\ \text{in der Elementarzelle.} \end{array}$$

E.1.3 Bestimmung der relativen Intensitäten

Bei Weissenberg- und Precessionaufnahmen wurden zur Bestimmung der relativen Reflexintensitäten jeweils drei unterschiedlich belichtete Aufnahmen einer Schicht herangezogen. Die Auswertung erfolgte nach zwei Methoden.

Im Falle des $K_2Sb_4S_7$ wurden auf den Filmaufnahmen die Intensitäten visuell mit einem Graukeil gegeneinander abgestuft, der eine sehr ähnliche Reflexform aufwies.

In den anderen Fällen wurden die Reflexe mit einem Mikrodensitometer ausgewertet. Die erhaltenen Transmissionswerte wurden über Eichkurven in relative Intensitäten umgerechnet.

Über Skalierungsfaktoren, die aus den Reflexen gewonnen wurden, die auf wenigstens zwei Aufnahmen derselben Schicht gut gemessen werden konnten, wurden die unterschiedlich belichteten Filme aneinander angeglichen. Die so erhaltenen Intensitätswerte wurden gemittelt.

Von den Verbindungen $KSbS_2$, $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$ u. $(NH_4)_3AsS_4$ wurden außerdem Kristalle mit automatischen Einkristalldiffraktometern vermessen. Die Messungen am $KSbS_2$ u. $(NH_4)_3AsS_4$ wurden auf einem Siemens-Vierkreisdiffraktometer durchgeführt, die Messungen am $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$ auf einem Stoe-Zweikreisdiffraktometer (STADI II).

In beiden Fällen wurden die relativen Intensitäten nach der 5-Punkt-Methode (63) bestimmt. Dabei wird zweimal die integrale Bruttointensität und zweimal die integrale Untergrundintensität gemessen. Aus der Differenz dieser beiden Werte ergibt sich die Nettointensität eines Reflexes. Reflexe, bei denen der Quotient

$$I_{UP} = \frac{I_U}{(I_P + 1)} \quad \begin{array}{l} I_U = \text{integrale Untergrundintensität;} \\ I_P = \text{integrale Bruttointensität;} \end{array}$$

größer 0,9 war, wurden nicht zur Verfeinerung der Strukturparameter verwendet.

Bei allen gemessenen Intensitäten handelt es sich um relative Intensitäten mit willkürlich gewähltem Standard. Sie lassen sich mit einem Skalierungsfaktor K^2 an die absoluten Intensitäten angleichen. Die Berechnung des Skalierungsfaktors K erfolgt aus den berechneten und beobachteten Strukturamplituden.

E.1.4 Intensitätskorrekturen

a) Absorptionskorrektur

Beim Durchgang durch die Materie wird die Intensität des Röntgenstrahls geschwächt. Allgemein gilt:

$$I_{\text{beob}} = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot t}; \quad t = \text{Weglänge des Röntgenstrahls im Kristall} \\ \mu = \text{linearer Schwächungskoeffizient.}$$

Nach (64 a) läßt sich der Schwächungskoeffizient einer Verbindung aus den individuellen Massenschwächungskoeffizienten (μ/ρ) der beteiligten Atome (A,B, . . .) und der Dichte $\rho_{\text{Verb.}}$ berechnen:

$$\mu_{\text{Verb.}} = \rho_{\text{Verb.}} \cdot (p_A \cdot (\mu/\rho)_A + p_B \cdot (\mu/\rho)_B + \dots); \quad p_A = \text{Gewichtsanteil des Atoms A an der Verb.}$$

Die individuellen Massenschwächungskoeffizienten sind in International Tables (9), Vol. III, S. 162 aufgeführt.

Bei unregelmäßigen Kristallformen ist eine rechnerische Absorptionskorrektur nicht möglich, da die Weglänge t für die verschiedenen Beugungsrichtungen im allgemeinen nicht bekannt ist. Bei zylinder- und kugelförmigen Kristallen dagegen ist t in definierter Weise mit dem Beugungswinkel ϑ verknüpft. Für diese Kristallformen sind in International Tables (9), Vol. II, S. 295 ff und S. 302 ff Absorptionsfaktoren $A(\vartheta)$ tabelliert in Abhängigkeit vom Beugungswinkel und dem Produkt $\mu \cdot r$ (μ = linearer Schwächungskoeffizient, r = Zylinder- bzw. Kugelradius). Mit diesen Werten erhält man:

$$I_{\text{korr.}} = I_{\text{beob.}} \cdot A(\vartheta).$$

b) Polarisations- und Lorentzkorrektur

Polarisations- und Lorentzfaktor sind winkelabhängige Größen, die über Standardrechenprogramme eingeführt wurden. Der Polarisationsfaktor ist gegeben durch:

$$P = (1 + \cos^2 2\vartheta)/2.$$

Der Lorentzfaktor ist abhängig von der Aufnahmetechnik. Für equi-inclination-Weissenbergaufnahmen erhält man:

$$L = \sin \vartheta / (\sin 2\vartheta \cdot \sqrt{\sin^2 \vartheta - \sin^2 \mu}); \quad \mu = \text{equi-inclination-Winkel.}$$

Für 0. Schichtlinien reduziert sich die Gleichung zu

$$L = 1/\sin 2 \vartheta .$$

Diese Formel gilt auch für Messungen am Vierkreisdiffraktometer. Der sehr komplizierte Lorentzfaktor für die Precession-Methode ist in (64b) abgeleitet.

Der Lorentzfaktor für Debye-Scherrer-Aufnahmen ist gegeben durch:

$$L_{\text{Pulver}} = 1/(\sin^2 \vartheta \cdot \cos \vartheta) = 2/(\sin \vartheta \cdot \sin 2 \vartheta).$$

Bei Pulveraufnahmen sind noch Flächenhäufigkeitszahlen M zu berücksichtigen (siehe (64c)). Damit ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen Intensität I und Strukturamplitude $|F|$:

$$I_{\text{hkl}} = K^2 \cdot |F_{\text{hkl}}|^2 \cdot P \cdot L \cdot M_{\text{hkl}}; \quad K^2 = \text{Skalierungsfaktor};$$

$$M_{\text{hkl}} = \text{Flächenhäufigkeitszahl bei Pulveraufnahmen; bei Einkristallaufnahmen gilt } M_{\text{hkl}} = 1.$$

E.1.5 Strukturbestimmung

Die Lageparameter der Antimonatome wurden aus Pattersonsynthesen abgeleitet. Die Auswertung solcher Synthesen ist unter E.2, S. 165 beschrieben. Die Parameter der übrigen Atome wurden nach der Schweratommethode aus Fouriersynthesen bestimmt, die mit den Antimonparametern phasiert worden waren.

Mit Fouriersynthesen läßt sich die Elektronendichte ρ_{xyz} am Punkt x,y,z der Elementarzelle nach folgender Gleichung berechnen, wenn Betrag $|F|$ und Phasenwinkel α der Struktur Faktoren F_{hkl} bekannt sind.

$$\rho_{x,y,z} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{\text{hkl}}| \cos 2 \pi (hx+ky+lz-\alpha'_{\text{hkl}})$$

$$= \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{\text{hkl}} \cdot e^{-2 \pi i (hx+ky+lz)},$$

Der Strukturfaktor F_{hkl} ist gegeben durch

$$F_{\text{hkl}} = |F_{\text{hkl}}| \cdot e^{i\alpha_{\text{hkl}}} = |F_{\text{hkl}}| \cdot e^{2 \pi i \alpha'_{\text{hkl}}};$$

$$= \sum_j f_j \cdot e^{2 \pi i (hX_j + kY_j + lZ_j)}.$$

Während die Strukturamplitude $|F_{hkl}|$ nach S. 162 aus den gemessenen Intensitäten bestimmt werden kann, läßt sich der Phasenwinkel α und damit der Strukturfaktor F im allgemeinen nur bei Kenntnis der Atomparameter berechnen.

Der Erfolg der Schweratommethode beruht darauf, daß Fouriersynthesen schon bei unvollkommener Phasierung der $|F_{hkl}|$ -Werte eine annähernd richtige Elektronendichteverteilung liefern.

Der Prozentsatz an Phasen, der bei zentrosymmetrischen Strukturen allein durch den Beitrag der schweren Atome bestimmt wird, kann nach (65) mit dem Ausdruck

$$r = \sqrt{\frac{\sum (f_{\text{schwer}})^2}{\sum (f_{\text{leicht}})^2}} \quad \begin{array}{l} f_{\text{schwer}} = \text{Atomformfaktor der schweren Atome;} \\ f_{\text{leicht}} = \text{Atomformfaktor der leichten Atome} \end{array}$$

korreliert werden. Im allgemeinen ist r eine Funktion von $\sin \vartheta / \lambda$. Nimmt man als Grenze für $\sin \vartheta / \lambda$ den Wert 0.6 an, was bei $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung einem ϑ von ca. 70° entspricht, dann variiert r bei KSbS_2 von 1.5 bis 2.1, bei $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ von 1.6 bis 2.4 und bei $\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3$ von 2.4 bis 3.7. Tabelle 51 ist zu entnehmen, daß bei diesen hohen r -Werten über 80 % der Phasen allein von den Antimonatomen bestimmt werden.

Tabelle 51 Anteil der Strukturfaktoren, deren Phasen bei zentrosymmetrischen Strukturen allein durch den Beitrag der schweren Atome bestimmt werden nach (65)

r	N	r	N
0.0	0.500	1.6	0.822
0.2	0.563	1.8	0.839
0.4	0.621	2.0	0.852
0.6	0.672	2.5	0.879
0.8	0.715	3.0	0.898
1.0	0.750	3.5	0.912
1.2	0.779	4.0	0.922
1.4	0.803		

Erläuterung: N = Bruchteil der Strukturfaktoren, deren Phasen allein durch die Schweratome bestimmt werden; zur Definition von r siehe oben.

Diese Korrelation gilt zwar streng nur für zentrosymmetrische Raumgruppen, kann aber überschlagsweise auch für nichtzentrosymmetrische Raumgruppen herangezogen werden. Demnach durfte man bei den drei behandelten Fällen erwarten, daß sich die Lageparameter der leichteren Atome aus Fouriersynthesen bestimmen ließen, die nur mit den Antimonatomen phasiert worden waren.

E.1.6 Verfeinerung der Strukturparameter

Mit Ausnahme des $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$, K_3SbS_4 u. Na_3SbS_4 wurden die hier behandelten Strukturen verfeinert durch Anpassung der berechneten F-Werte an die beobachteten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Dazu standen zwei "Least-squares"-Programme der Autoren G. Huttner et al. bzw. G.M. Sheldrick zur Verfügung. Bei allen Verfeinerungen wurde stets mit der vollen Matrix gerechnet.

In einem ersten Rechengang wurden optimierte Skalierungsfaktoren K^2 (siehe S. 162) bestimmt, die dann zusammen mit den Lageparametern der Atome weiter verfeinert wurden. Bei den Verbindungen, die am AED vermessen worden waren, wurden anschließend für die einzelnen Atomsorten isotrope Temperaturfaktoren abgeschätzt und zur Verfeinerung freigegeben. Lageparameter und Skalierungsfaktoren wurden erst in folgenden Rechengängen weiter verfeinert.

Die verwendeten Programme gestatteten eine Umwandlung der isotropen Temperaturfaktoren in anisotrope Temperaturfaktoren, deren Koeffizienten individuell verfeinert werden konnten. Davon wurde bei den Verbindungen KSbS_2 , $\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3$ und $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ in abschließenden Rechengängen Gebrauch gemacht.

Die Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors γ sind durch die folgende Darstellung des Temperaturfaktors definiert:

$$\gamma = e^{-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)}.$$

Der isotrope Temperaturfaktor γ_{iso} ist gegeben durch:

$$\gamma_{\text{iso}} = e^{-B \sin^2 \vartheta / \lambda^2} \quad \text{und} \quad U_{\text{iso}} = \sqrt{B/8\pi^2}.$$

Beim $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ wurde der freie Lageparameter in Schritten von 0,001 variiert und die jeweils berechneten Strukturfaktoren mit den beobachteten verglichen. Als Maß für die Übereinstimmung diente wie auch bei den anderen behandelten Strukturen der konventionelle Richtigkeitsquotient R:

$$R = \frac{\sum |F_{\text{OBS}} - F_{\text{BER}}|}{\sum |F_{\text{OBS}}|}.$$

E.2 Die Pattersondarstellung des Kristallraums

Eine Pattersonsynthese ist eine Fouriersynthese mit $|F_{\text{hkl}}|^2$ als Koeffizienten.

Es gilt:

$$P_{u,v,w} = \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F_{\text{hkl}}|^2 e^{-2\pi i (hu+kv+lw)};$$

mit:

u,v,w = Koordinaten des Pattersonraumes;

h,k,l = Millersche Indizes.

Für den Fall einer zweidimensionalen Projektion, z.B. in die u,v -Ebene vereinfacht sich die Summation zu

$$P_{u,v} = \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} |F_{\text{hk0}}|^2 e^{-2\pi i (hu+kv)}.$$

Die Pattersonsynthese läßt sich deuten als vektorielltes Abbild der Atomverteilung im Kristall. Nennt man die einzelnen Atome eines Kristalls A,B,C,D, dann sind folgende interatomare Vektoren möglich:

AA	AB	AC	AD	
BA	BB	BC	BD	
CA	CB	CC	CD	
DA	DB	DC	DD	
.	.	.	.	
.	.	.	.	
.	.	.	.	

Ist n die Zahl der Atome, so beträgt die Zahl der interatomaren Vektoren n^2 . Verschiebt man diese Vektoren derart, daß sie von einem gemeinsamen Ursprung ausgehen, dann stellen die Spitzen der Vektoren Maxima der Pattersonfunktion dar. Das integrale Volumen eines solchen Maximums entspricht dem Produkt $Z_A \cdot Z_B$, wenn Z_A, Z_B die Elektronenzahlen der Atome A und B sind. Die an der Hauptdiagonale der obigen Matrix gespiegelten Elemente BA, AB usw. sind durch Zentrosymmetrie miteinander verknüpft. Die Diagonalelemente selbst repräsentieren Vektoren, die zu einem Punkt entartet sind und im Ursprung zusammenfallen. Die für Pattersonsynthesen typische hohe Intensität des Nullpunktpeaks ergibt sich demnach zu

$$V_{000} = \sum_n Z_n^2 \quad \text{mit} \quad n = \text{Zahl der Atome;} \\ Z_n = \text{Zahl der Elektronen des } n\text{-ten Atoms}$$

Die analytische Darstellung eines Vektors, der zwei Atome verbindet, erhält man aus der Differenz der Atomkoordinaten, die in der üblichen Weise als Bruchteile der kristallographischen Achsen definiert sind. Der Vektor zwischen den Punkten $x_1y_1z_1$ und $x_2y_2z_2$ im Kristallraum erhält im Pattersonraum die Koordinaten

$$u = x_1 - x_2; \quad v = y_1 - y_2; \quad w = z_1 - z_2.$$

Durch Kombination der durch die Raumgruppensymmetrie vorgegebenen Punktlagen erhält man so die Koordinaten der Pattersonmaxima als Funktion der Atomkoordinaten.

E.2.1 Die Symmetrie des Pattersonraums der Raumgruppe C2/c

Die Punktlagen der Raumgruppe C2/c sind in Tab. 52 zusammengestellt. In Tab. 54a und Tab. 54b sind die Interkombinationen der allgemeinen achtzähligen Lage aufgeführt. In Tab. 54a werden die interatomaren Vektoren der Atome, die zur selben achtzähligen Punktlage gehören, nach dem folgenden Verknüpfungsschema erhalten:

	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	.	.	.
A ₁	A ₁ A ₁	A ₁ A ₂	A ₁ A ₃	A ₁ A ₄	.	.	.
A ₂	A ₂ A ₁	A ₂ A ₂	A ₂ A ₃	A ₂ A ₄	.	.	.
A ₃	A ₃ A ₁	A ₃ A ₂	A ₃ A ₃	A ₃ A ₄	.	.	.
A ₄	A ₄ A ₁	A ₄ A ₂	A ₄ A ₃	A ₄ A ₄	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.

Tabelle 52 Die Punktlagen der Raumgruppe $C2/c$ (zur Bezeichnung der Lagen siehe International Tables for X-Ray Crystallography)

Lagebezeichnung	Punktsymmetrie	Die Koordinaten der äquivalenten Positionen
8f	1	$X, Y, Z; -X, -Y, -Z; -X, Y, 1/2-Z; X, -Y, 1/2+Z;$ $1/2+X, 1/2+Y, Z; 1/2-X, 1/2-Y, -Z;$ $1/2-X, 1/2+Y, 1/2-Z; 1/2+X, 1/2-Y, 1/2+Z;$
4e	2	$0, Y, 1/4; 0, -Y, 3/4; 1/2, 1/2+Y, 1/4; 1/2, 1/2-Y, 3/4;$
4d	$\bar{1}$	$1/4, 1/4, 1/2; 3/4, 1/4, 0;$ $3/4, 3/4, 1/2; 1/4, 3/4, 0;$
4c	$\bar{1}$	$1/4, 1/4, 0; 3/4, 1/4, 1/2;$ $3/4, 3/4, 0; 1/4, 3/4, 1/2;$
4b	$\bar{1}$	$0, 1/2, 0; 0, 1/2, 1/2;$ $1/2, 0, 0; 1/2, 0, 1/2;$
4a	$\bar{1}$	$0, 0, 0; 0, 0, 1/2;$ $1/2, 1/2, 0; 1/2, 1/2, 1/2;$

Die Hauptdiagonale ist Spiegelgerade für die zentrosymmetrischen Kombinationen $A_2A_1 - A_1A_2$ usw. In Tab. 54b werden die Vektorbeziehungen erstellt, die zwischen den Atomen zweier achtzähliger Punktlagen bestehen. Hierfür lautet das Verknüpfungsschema:

	B_1	B_2	B_3	B_4	.	.	.
A_1	A_1B_1	A_1B_2	A_1B_3	A_1B_4	.	.	.
A_2	A_2B_1	A_2B_2	A_2B_3	A_2B_4	.	.	.
A_3	A_3B_1	A_3B_2	A_3B_3	A_3B_4	.	.	.
A_4	A_4B_1	A_4B_2	A_4B_3	A_4B_4	.	.	.

Tabelle 53 Die Punktlagen der Raumgruppe $C2/m$ (zur Bezeichnung der Lagen siehe International Tables for X-Ray Crystallography)

Lagebe- zeichnung	Punkt- symmetrie	Die Koordinaten der äquivalenten Positionen
8j	1	X, Y, Z ; $X, -Y, Z$; $-X, -Y, -Z$; $-X, Y, -Z$ $1/2+X, 1/2+Y, Z$; $1/2+X, 1/2-Y, Z$; $1/2-X, 1/2-Y, -Z$; $1/2-X, 1/2+Y, -Z$;
4i	m	X, O, Z ; $-X, O, -Z$; $1/2+X, 1/2, Z$; $1/2-X, 1/2, -Z$;
4h	2	$O, Y, 1/2$; $O, -Y, 1/2$; $1/2, 1/2+Y, 1/2$; $1/2, 1/2-Y, 1/2$;
4g	2	O, Y, O ; $O, -Y, O$; $1/2, 1/2+Y, O$; $1/2, 1/2-Y, O$;
4f	$\bar{1}$	$1/4, 1/4, 1/2$; $1/4, 3/4, 1/2$; $3/4, 3/4, 1/2$; $3/4, 1/4, 1/2$;
4e	$\bar{1}$	$1/4, 1/4, 0$; $1/4, 3/4, 0$; $3/4, 3/4, 0$; $3/4, 1/4, 0$;
2d	$2/m$	$0, 1/2, 1/2$; $1/2, 0, 1/2$;
2c	$2/m$	$0, 0, 1/2$; $1/2, 1/2, 1/2$;
2b	$2/m$	$0, 1/2, 0$; $1/2, 0, 0$;
2a	$2/m$	$0, 0, 0$; $1/2, 1/2, 0$;

Tabelle 54 Die Patterson-Interkombinationen der Punktlage 8f (Raumgruppe C2/c)

a) Interkombinationen zwischen den Koordinaten eines Satzes äquivalenter Positionen

8f	8f	x, y, z	-x, -y, -z	-x, y, 1/2-z	x, -y, 1/2+z
x, y, z	0, 0, 0		2x, 2y, 2z	2x, 0, 1/2+2z	0, 2y, 1/2
-x, -y, -z	-2x, -2y, -2z		0, 0, 0	0, -2y, 1/2	-2x, 0, 1/2-2z
-x, y, 1/2-z	-2x, 0, 1/2-2z		0, 2y, 1/2	0, 0, 0	-2x, 2y, -2z
x, -y, 1/2+z	0, -2y, 1/2		2x, 0, 1/2+2z	2x, -2y, 2z	0, 0, 0
1/2+x, 1/2+y, z	1/2, 1/2, 0		1/2+2x, 1/2+2y, 2z	1/2+2x, 1/2, 1/2+2z	1/2, 1/2+2y, 1/2
1/2-x, 1/2-y, -z	1/2-2x, 1/2-2y, -2z		1/2, 1/2, 0	1/2, 1/2-2y, 1/2	1/2-2x, 1/2, 1/2-2z
1/2-x, 1/2+y, 1/2-z	1/2-2x, 1/2, 1/2-2z		1/2, 1/2+2y, 1/2	1/2, 1/2, 0	1/2-2x, 1/2-2y, -2z
1/2+x, 1/2-y, 1/2+z	1/2, 1/2-2y, 1/2		1/2+2x, 1/2, 1/2+2z	1/2+2x, 1/2-2y, 2z	1/2, 1/2, 0
8f	8f	1/2+x, 1/2+y, z	1/2-x, 1/2-y, -z	1/2-x, 1/2+y, 1/2-z	1/2+x, 1/2-y, 1/2+z
x, y, z	1/2, 1/2, 0		1/2+2x, 1/2+2y, 2z	1/2+2x, 1/2, 1/2+2z	1/2, 1/2+2y, 1/2
-x, -y, -z	1/2-2x, 1/2-2y, -2z		1/2, 1/2, 0	1/2, 1/2-2y, 1/2	1/2-2x, 1/2, 1/2-2z
-x, y, 1/2-z	1/2-2x, 1/2, 1/2-2z		1/2, 1/2+2y, 1/2	1/2, 1/2, 0	1/2-2x, 1/2-2y, -2z
x, -y, 1/2+z	1/2, 1/2-2y, 1/2		1/2+2x, 1/2, 1/2+2z	1/2+2x, 1/2-2y, 2z	1/2, 1/2, 0
1/2+x, 1/2+y, z	0, 0, 0		2x, 2y, 2z	2x, 0, 1/2+2z	0, 2y, 1/2
1/2-x, 1/2-y, -z	-2x, -2y, -2z		0, 0, 0	0, -2y, 1/2	-2x, 0, 1/2-2z
1/2-x, 1/2+y, 1/2-z	-2x, 0, 1/2-2z		0, 2y, 1/2	0, 0, 0	-2x, 2y, -2z
1/2+x, 1/2-y, 1/2+z	0, -2y, 1/2		2x, 0, 1/2+2z	2x, -2y, 2z	0, 0, 0

Tabelle 54 b) Interkombinationen zwischen den Koordinaten zweier Sätze äquivalenter Positionen

8 f	8 f'	x_2, y_2, z_2	$x_2, -y_2, 1/2+z_2$	$1/2+x_2, 1/2+y_2, z_2$	$1/2+x_2, 1/2-z_2, 1/2+z_2$
x_1, y_1, z_1		u, v, w	$u, b, 1/2+w$	$1/2+u, 1/2+v, w$	$1/2+u, 1/2+b, 1/2+w$
$x_1, -y_1, 1/2+z_1$		$u, -b, 1/2+w$	$u, -v, w$	$1/2+u, 1/2-b, 1/2+w$	$1/2+u, 1/2-v, w$
$1/2+x_1, 1/2+y_1, z_1$		$1/2+u, 1/2+v, w$	$1/2+u, 1/2+b, 1/2+w$	u, v, w	$u, b, 1/2+w$
$1/2+x_1, 1/2-y_1, 1/2+z_1$		$1/2+u, 1/2-b, 1/2+w$	$1/2+u, 1/2-v, w$	$u, -b, 1/2+w$	$u, -v, w$
$-x_1, -y_1, -z_1$		$-a, -b, -c$	$-a, -v, 1/2-c$	$1/2-a, 1/2-b, -c$	$1/2-a, 1/2-v, 1/2-c$
$-x_1, y_1, 1/2-z_1$		$-a, v, 1/2-c$	$-a, b, -c$	$1/2-a, 1/2-v, 1/2-c$	$1/2-a, 1/2+b, -c$
$1/2-x_1, 1/2-y_1, -z_1$		$1/2-a, 1/2-b, -c$	$1/2-a, 1/2-v, 1/2-c$	$-a, -b, -c$	$-a, -v, 1/2-c$
$1/2-x_1, 1/2+y_1, 1/2-z_1$		$1/2-a, 1/2+v, 1/2-c$	$1/2-a, 1/2+b, -c$	$-a, v, 1/2-c$	$-a, b, -c$
8 f	8 f'	$-x_2, -y_2, -z_2$	$-x_2, y_2, 1/2-z_2$	$1/2-x_2, 1/2-y_2, -z_2$	$1/2-x_2, 1/2+y_2, 1/2-z_2$
x_1, y_1, z_1		a, b, c	$a, v, 1/2+c$	$1/2+a, 1/2+b, c$	$1/2+a, 1/2+v, 1/2+c$
$x_1, -y_1, 1/2-z_1$		$a, -v, 1/2+c$	$a, -b, c$	$1/2+a, 1/2-v, 1/2+c$	$1/2+a, 1/2-b, c$
$1/2-x_1, 1/2+y_1, z_1$		$1/2+a, 1/2+b, c$	$1/2+a, 1/2+v, 1/2+c$	a, b, c	$a, v, 1/2+c$
$1/2+x_1, 1/2-y_1, 1/2+z_1$		$1/2+a, 1/2-v, 1/2+c$	$1/2+a, 1/2-b, c$	$a, -v, 1/2+c$	$a, -b, c$
$-x_1, -y_1, -z_1$		$-u, -v, -w$	$-u, -b, 1/2-w$	$1/2-u, 1/2-v, -w$	$1/2-u, 1/2-b, 1/2-w$
$-x_1, y_1, 1/2-z_1$		$-u, b, 1/2-w$	$-u, v, -w$	$1/2-u, 1/2+b, 1/2-w$	$1/2-u, 1/2+v, -w$
$1/2-x_1, 1/2-y_1, -z_1$		$1/2-u, 1/2-v, -w$	$1/2-u, 1/2-b, 1/2-w$	$-u, -v, -w$	$-u, -b, 1/2-w$
$1/2-x_1, 1/2+y_1, 1/2-z_1$		$1/2-u, 1/2+b, 1/2-w$	$1/2-u, 1/2+v, -w$	$-u, b, 1/2-w$	$-u, v, -w$

Erläuterung: $u = x_1 - x_2, \quad v = y_1 - y_2, \quad w = z_1 - z_2;$
 $a = x_1 + x_2, \quad b = y_1 + y_2, \quad c = z_1 + z_2.$

Zu jeder der 64 Kombinationen $A_1B_1, A_1B_2 \dots$ ist noch der zentrosymmetrische Vektor $B_1A_1, B_2A_1 \dots$ zu berücksichtigen. Da die Raumgruppe $C2/c$ eine zentrosymmetrische Atomverteilung aufweist, sind die in Tab. 54b enthaltenen Kombinationen jedoch bereits paarweise zentrosymmetrisch. Sind $A_1 (x_1y_1z_1)$, $A_2 (-x_1 -y_1 -z_1)$ und $B_1 (x_2y_2z_2)$, $B_2 (-x_2 -y_2 -z_2)$ nämlich jeweils zentrosymmetrische Atompaaire, dann sind die Vektoren $A_1B_1 (x_1 - x_2, y_1 - y_2, z_1 - z_2)$ und $A_2B_2 (-x_1 + x_2, -y_1 + y_2, -z_1 + z_2)$ zueinander ebenfalls zentrosymmetrisch. Für eine quantitative Auswertung genügt es daher, das Gewicht jeder einzelnen Kombination in Tab. 54b zu verdoppeln, um die zentrosymmetrische Kombination $B_1A_1, B_2A_1 \dots$ zu erfassen.

Die Tabellen 54a und 54b lassen sich noch durch Zusammenfassen identischer Kombinationen reduzieren. Man erhält dann die Interkombinationen und ihre Multiplizitäten, die in den Tabellen 55a und 55b nach Symmetriegesichtspunkten gruppenweise zusammengestellt sind. Ein Vergleich mit den in Tab. 53 aufgeführten Punktlagen der Raumgruppe $C2/m$ zeigt, daß die so erhaltene Pattersondarstellung der Raumgruppe $C2/c$ der Symmetrie der Raumgruppe $C2/m$ gehorcht.

Die Interkombinationen der speziellen Lagen lassen sich unmittelbar aus den Interkombinationen der achtzähligen Lage ableiten. Setzt man nämlich die Koordinaten der fünf vierzähligen Lagen jeweils in die allgemeine achtzählige Lage der Raumgruppe $C2/c$ ein, erkennt man, daß immer paarweise zwei Punkte der allgemeinen Lage zusammen fallen. Eine spezielle Lage läßt sich daher interpretieren als Besetzung der allgemeinen Lage mit 8 Atomen, die nur halb so viele Elektronen besitzen, wie Atome mit nicht speziell gewählten Koordinaten. In den Tabellen 55a und 55b müssen nun lediglich bei den Multiplizitäten die geänderten Elektronenzahlen berücksichtigt werden. Für die Interkombinationen einer vierzähligen Lage mit sich selbst oder mit einer anderen vierzähligen Lage sind die Gewichte der Tab. 55a bzw. 55b mit $1/2 \cdot 1/2 = 1/4$ zu multiplizieren, für die Interkombinationen einer vierzähligen mit einer achtzähligen Lage muß man die Gewichte mit $1/2 \cdot 1 = 1/2$ multiplizieren. Identische Punkte werden dann zusammengefaßt, ihre Gewichte addiert. Auf diese Weise erhält man die in den Tabellen 56a und 56b aufgeführten Koordinaten und Multiplizitäten der mit den speziellen Lagen möglichen Interkombinationen.

Tabelle 55 Die Interkombinationen der Lage 8f (Raumgruppe C2/c), zusammengefaßt in symmetrieäquivalente Gruppen und verglichen mit Punktlagen der Raumgruppe C2/m (zur Bezeichnung der Lagen siehe Intern. Tables for X-Ray Crystallography)

a) Interkombinationen zwischen den Koordinaten eines Satzes äquivalenter Positionen

Koordinaten der Interkombinationen	Multiplizität	Symmetrieäquivalente Punktlage in Raumgr. C2/m
0,0,0	8	2a
1/2, 1/2, 0;	8	
0, 2y, 1/2;	4	4h
0, -2y, 1/2;	4	
1/2, 1/2+2y, 1/2;	4	
1/2, 1/2-2y, 1/2;	4	
2x, 0, 1/2+2z;	4	4i
-2x, 0, 1/2-2z;	4	
1/2+2x, 1/2, 1/2+2z;	4	
1/2-2x, 1/2, 1/2-2z;	4	
2x, 2y, 2z;	2	8j
2x, -2y, 2z;	2	
-2x, -2y, -2z;	2	
-2x, 2y, -2z;	2	
1/2+2x, 1/2+2y, 2z;	2	
1/2+2x, 1/2-2y, 2z;	2	
1/2-2x, 1/2-2y, -2z;	2	
1/2-2x, 1/2+2y, -2z;	2	

Tabelle 55 b) Interkombinationen zwischen den Koordinaten zweier Sätze
äquivalenter Positionen

Koordinaten der Interkombinationen	Multiplizität	Symmetrie-äquivalente Punktlage in Raumgr. C2/m	Koordinaten der Interkombinationen	Multiplizität
u,v,w;	4	8j	a,v,1/2+c;	4
u,-v,w;	4		a,-v,1/2+c;	4
-u,-v,-w;	4		-a,-v,1/2-c;	4
-u,v,-w;	4		-a,v,1/2-c;	4
1/2+u,1/2+v,w;	4		1/2+a,1/2+v,1/2+c;	4
1/2+u,1/2-v,w;	4		1/2+a,1/2-v,1/2+c;	4
1/2-u,1/2-v,-w;	4		1/2-a,1/2-v,1/2-c;	4
1/2-u,1/2+v,-w;	4		1/2-a,1/2+v,1/2-c;	4
a,b,c;	4	8j	u,b,1/2+w;	4
a,-b,c;	4		u,-b,1/2+w;	4
-a,-b,-c;	4		-u,-b,1/2-w;	4
-a,b,-c;	4		-u,b,1/2-w;	4
1/2+a,1/2+b,c;	4		1/2+u,1/2+b,1/2+w;	4
1/2+a,1/2-b,c;	4		1/2+u,1/2-b,1/2+w;	4
1/2-a,1/2-b,-c;	4		1/2-u,1/2-b,1/2-w;	4
1/2-a,1/2+b,-c;	4		1/2-u,1/2+b,1/2-w;	4

Erläuterung: $u = x_1 - x_2$; $v = y_1 - y_2$; $w = z_1 - z_2$;

$a = x_1 + x_2$; $b = y_1 + y_2$; $c = z_1 + z_2$;

Tabelle 56 Die Interkombinationen der speziellen vierzähligen Lagen der Raumgruppe C2/c

a) Interkombinationen zwischen den Koordinaten einer Punktlage

kombinierte Punktlagen der Raumgr. C2/c	Koordinaten der Interkombinationen	Multi- plizität	Symmetrieäquivalente Punktlage in Raumgr. C2/m
4a/4a	0,0,0	4	2a
	1/2,1/2,0	4	
ebenso:			
4b/4b	0,0,1/2	4	2c
	1/2,1/2,1/2	4	
4c/4c	0,0,0	4	2a
	1/2,1/2,0	4	
ebenso:			
4d/4d	0,0,1/2	2	2c
	1/2,1/2,1/2		
	0,1/2,1/2	2	2d
	1/2,0,1/2		
4e/4e	0,0,0	4	2a
	1/2,1/2,0	4	
	0,2y,1/2	2	4h
	0,-2y,1/2	2	
	1/2,1/2+2y,1/2	2	
	1/2,1/2-2y,1/2	2	

Tabelle 56 b) Interkombinationen zwischen den Koordinaten zweier Punktlagen

Kombinierte Punktlagen der Raumgr. C2/c	Koordinaten der Interkombinationen	Multi- plizität	Symmetrieäquivalente Punktlage in Raumgr. C2/m
4a/4b	0,1/2,0	8	2b
	1/2,0,0	8	
	0,1/2,1/2	8	2d
	1/2,0,1/2	8	
4c/4d	0,0,1/2	8	2c
	1/2,1/2,1/2	8	
	0,1/2,0	8	2b
	1/2,0,0	8	
4a/4c ebenso: 4a/4d 4b/4c 4b/4d	1/4,1/4,0	4	4c
	1/4,3/4,0	4	
	3/4,3/4,0	4	
	3/4,1/4,0	4	
	1/4,1/4,1/2	4	4f
	1/4,3/4,1/2	4	
	3/4,3/4,1/2	4	
	3/4,1/4,1/2	4	
4a/4e	0,y,1/4	4	8j
	0,-y,1/4	4	
	0,y,3/4	4	
	0,-y,3/4	4	
	1/2,1/2+y,1/4	4	
	1/2,1/2-y,1/4	4	
	1/2,1/2+y,3/4	4	
	1/2,1/2-y,3/4	4	

kombinierte Punktlagen der Raumgr. C2/c	Koordinaten der Interkombinationen	Multi- plizität	Symmetrieäquivalente Punktlage in Raumgr. C2/m
4b/4e	$1/2, y, 1/4$ $1/2, -y, 1/4$ $1/2, y, 3/4$ $1/2, -y, 3/4$ $0, 1/2+y, 1/4$ $0, 1/2-y, 1/4$ $0, 1/2+y, 3/4$ $0, 1/2-y, 3/4$	4 4 4 4 4 4 4 4	8j
4c/4e	$1/4, 1/4+y, 1/4$ $1/4, 3/4-y, 1/4$ $3/4, 1/4+y, 3/4$ $3/4, 3/4-y, 3/4$ $3/4, 3/4+y, 1/4$ $3/4, 1/4-y, 1/4$ $1/4, 3/4+y, 3/4$ $1/4, 1/4-y, 3/4$	4 4 4 4 4 4 4 4	8j
4d/4e	$1/4, 1/4+y, 3/4$ $1/4, 3/4-y, 3/4$ $3/4, 1/4+y, 1/4$ $3/4, 3/4-y, 1/4$ $3/4, 3/4+y, 3/4$ $3/4, 1/4-y, 3/4$ $1/4, 3/4+y, 1/4$ $1/4, 1/4-y, 1/4$	4 4 4 4 4 4 4 4	8j
4e/4e' (v=y ₁ -y ₂ ; b=y ₁ +y ₂)	0, v, 0 0, -v, 0 $1/2, 1/2+v, 0$ $1/2, 1/2-v, 0$ 0, b, 1/2 0, -b, 1/2 $1/2, 1/2+b, 1/2$ $1/2, 1/2-b, 1/2$	4 4 4 4 4 4 4 4	4g 4h

Bezüglich der Auswertung von Pattersonprojektionen folgt aus den Tabellen 56a und 56b, daß jede vierzählige Lage für sich keine Vektoren erzeugt, die bei einer u,w- oder einer v,w-Projektion zusätzlich auf den Ursprungspeak fallen. Die Kombination 0,0 kommt in beiden Projektionen nur je einmal vor mit dem Gewicht 4. Diese Vektoren werden bei der normalen Nullpunktsummation bereits erfaßt. Bei den Interkombinationen 4a/4b und 4c/4d werden dagegen in beiden Projektionen starke zusätzliche Nullpunktvektoren erzeugt, bei den Kombinationen 4e/4e' nur in der u,w-Projektion.

In den bisherigen Ableitungen ließen sich die Pattersonmaxima eindeutig als Funktion der Atomkoordinaten darstellen. Bei der Kristallstrukturanalyse muß jedoch der umgekehrte Weg beschritten werden; die Atomkoordinaten müssen als Funktion der Pattersonmaxima gefunden werden. Diese Zusammenhänge werden im folgenden für den Fall der u,w-Projektion abgeleitet.

E.2.2 Beziehungen zwischen den Atomkoordinaten der Raumgruppe C2/c und den Koordinaten der Patterson-u,w-Projektion

Die Pattersondarstellung der Raumgruppe C2/c hat die Symmetrie der Raumgruppe C2/m. In der u,w-Projektion fallen alle spiegelsymmetrischen Punkte u,v,w und u,-v,w zusammen. Damit treten nur noch die in Tab. 57 zusammengefaßten Pattersonmaxima auf. Die u,w-Pattersonprojektion wird demnach allgemein von folgendem Peakmuster geprägt (u,w seien die Koordinaten eines beliebigen Punktes der Projektion):

u,w	-u,-w
1/2+u,w	1/2-u,-w
u,1/2+w	-u,1/2-w
1/2+u,1/2+w	1/2-u,1/2-w

Unter Einschluß der Translation um $\pm 1, \pm 2, \dots$ wird somit jeder Punkt u,w der Pattersonprojektion in äquivalente Punkte überführt mit den Koordinaten:

$$\begin{aligned} &\pm 1/2 k + u, \pm 1/2 l + w; \\ &\pm 1/2 k - u, \pm 1/2 l - w; \end{aligned} \quad k, l = 0, 1, 2, \dots$$

Nehmen wir an, ein bestimmtes Peakmuster entspreche den Interkombinationen einer achtzähligen Lage. Definieren wir die Koordinaten eines bestimmten Peaks als u,w, dann ergeben sich die Koordinaten U,W des gesamten Peakmusters wie oben gezeigt zu

Tabelle 57 Die Koordinaten der Pattersonmaxima in der u,w-Projektion
der Raumgruppe C2/c

u,w-Koordinaten	Multiplizität	u,w-Koordinaten	Multiplizität
0,0	8	u,w	8
1/2,0	8	-u,-w	8
		1/2+u,w	8
0,1/2	8	1/2-u,-w	8
1/2,1/2	8		
		a,c	8
2x,1/2+2z	4	-a,-c	8
-2x,1/2-2z	4	1/2+a,c	8
1/2+2x,1/2+2z	4	1/2-a,-c	8
1/2-2x,1/2-2z	4		
		u,1/2+w	8
2x,2z	4	-u,1/2-w	8
-2x,-2z	4	1/2+u,1/2+w	8
1/2+2x,2z	4	1/2-u,1/2-w	8
1/2-2x,-2z	4		
		a,1/2+c	8
		-a,1/2-c	8
		1/2+a,1/2+c	8
		1/2-a,1/2-c	8

$$\begin{aligned}
 &\pm 1/2 k + u, \pm 1/2 l + w; \\
 U, W: & \pm 1/2 k - u, \pm 1/2 l - w; \\
 &k, l = 0, 1, 2 \dots
 \end{aligned}$$

Es ist nun abzuleiten, welche symmetrieeunabhängigen, d.h. nicht zur selben achtzähligen Punktlage gehörenden Atomkoordinaten x,z das gegebene Peakmuster erfüllen. Tab. 57 zeigt, daß bei den Interkombinationen einer achtzähligen Lage jeweils ein Peak dem Vektor 2x,2z zwischen zwei zentrosymmetrischen Atomen entspricht. U,W sei nun ein beliebiger Peak aus der vorgegebenen Schar. Dann ist jedes x,z, für das gilt 2x = U, 2z = W eine Lösung dieser Schar. Umgekehrt findet man durch Gleichsetzen von 2x und 2z mit jedem einzelnen U,W der vorgegebenen Schar alle möglichen Koordinaten x,z.

Die Gleichungen

$$2x = \pm 1/2m + u; \quad 2z = \pm 1/2n + w; \quad m, n = 0, 1, 2, \dots$$

liefern

$$x = \pm 1/4m + u/2; \quad z = \pm 1/4n + w/2; \quad m, n = 0, 1, 2, \dots$$

Es empfiehlt sich, folgende Fallunterscheidungen einzuführen:

$$(1) \quad x = \pm 1/4m + u/2; \quad m = 0, 4, 8, \dots \\ x = u/2 (\pm 0, 1, 2, \dots)$$

$$(2) \quad x = \pm 1/4m + u/2; \quad m = 2, 6, 10, \dots \\ x = 1/2 + u/2 (\pm 0, 1, 2, \dots)$$

$$(3a) \quad x = 1/4m + u/2; \quad m = 1, 5, 9, 13, \dots \\ x = 1/4 + u/2 (+0, +1, +2, \dots)$$

$$(3b) \quad x = -1/4m + u/2; \quad m = 1, 5, 9, 13, \dots \\ x = 1/4 + u/2 + 1/2 (-1, -2, -3, \dots)$$

$$(4a) \quad x = 1/4m + u/2; \quad m = 3, 7, 11, \dots \\ x = 1/4 + u/2 + 1/2 (+0, +1, +2, +3, \dots)$$

$$(4b) \quad x = -1/4m + u/2; \quad m = 3, 7, 11, \dots \\ x = 1/4 + u/2 (-1, -2, -3, \dots)$$

Für z erhält man äquivalente Gleichungen.

Mit den Abkürzungen

$$A = u/2; \quad C = w/2;$$

$$a = 1/4 + u/2; \quad c = 1/4 + w/2;$$

erhält man daher folgende Koordinaten:

$$\text{Für } x: \quad A; \quad 1/2+A; \quad a; \quad 1/2+a;$$

$$\text{Für } z: \quad C; \quad 1/2+C; \quad c; \quad 1/2+c;$$

Die damit möglichen x, z -Kombinationen ergeben sich aus Tab. 58.

Tabelle 58 Die als Lösung eines U,W-Peakmusters möglichen x,z-Kombinationen

$x \backslash z$	C	$1/2+C$	c	$1/2+c$
A	A,C	A, $1/2+C$	A,c	A, $1/2+c$
$1/2+A$	$1/2+A,C$	$1/2+A, 1/2+C$	$1/2+A,c$	$1/2+A, 1/2+c$
a	a,C	a, $1/2+C$	a,c	a, $1/2+c$
$1/2+a$	$1/2+a,C$	$1/2+a, 1/2+C$	$1/2+a,c$	$1/2+a, 1/2+c$

Erläuterung: $A = u/2$; $a = 1/4+u/2$;

$C = w/2$; $c = 1/4+w/2$.

Auf Grund der Raumgruppensymmetrie gehören zu einer äquivalenten Lage die Punkte

x,z ; $x, 1/2+z$; $-x,-z$; $-x, 1/2-z$;
 $1/2+x,z$; $1/2+x, 1/2+z$; $1/2-x,-z$; $1/2-x, 1/2-z$;

In jedem der vier dick umranderten Rechtecke in Tab. 58 bleibt also nur je eine unabhängige Kombination übrig:

A,C; a,c; A,c; a,C.

Es sind nun noch die Kombinationen

U,W: $\pm 1/2k-u$, $\pm 1/2l-w$; $k,l = 0,1,2, \dots$

zu untersuchen.

Die Gleichungen

$2x = \pm 1/2k-u$; $2z = \pm 1/2l-w$;

liefern

$x = \pm 1/4k-u/2$; $z = \pm 1/4l-w/2$; $k,l = 0,1,2,3, \dots$

Mit denselben Fallunterscheidungen wie oben erhält man:

(1) $x = -u/2$ ($\pm 0,1,2,3, \dots$)

(2) $x = 1/2-u/2$ ($\pm 0,1,2,3, \dots$)

(3a) $x = 1/4-u/2$ ($+0,+1,+2,+3, \dots$)

(3b) $x = 1/4-u/2 + 1/2$ ($-0,-1,-2,-3, \dots$)

(4a) $x = 1/4-u/2 + 1/2$ ($+0,+1,+2,+3, \dots$)

(4b) $x = 1/4-u/2$ ($-0,-1,-2,-3, \dots$)

Für z gelten wieder analoge Gleichungen mit w statt u. Die so erhaltenen Koordinaten sind zentrosymmetrisch zu den bisher gewonnenen. Wegen der trivialen Translations-symmetrie gilt nämlich:

$$1/2-u/2 = -1/2-u/2 (+1) = -1/2 -A;$$

$$1/4-u/2+1/2 = -1/4-u/2 (+1) = -a;$$

$$1/4-u/2 = -1/4-u/2-1/2 (+1) = -1/2-a;$$

Alle Kombinationen dieser Koordinaten untereinander führen daher lediglich zu Koordinatenpaaren, die zentrosymmetrisch zu den in Tab. 58 aufgeführten sind. Sie brauchen nicht weiter berücksichtigt zu werden, da sie durch die Symmetrie der achtzähligen Lage ohnehin erzeugt werden.

Aus einem beliebigen Peak u,w eines Peakmusters, von dem man annimmt, daß es durch die Interkombinationen einer achtzähligen Lage erzeugt wird, lassen sich somit vier x,z-Koordinaten-Kombinationen ableiten:

$$(1) \ u/2, \ w/2; \quad (2) \ 1/4+u/2, \ 1/4+w/2;$$

$$(3) \ u/2, \ 1/4+w/2; \quad (4) \ 1/4+u/2, \ w/2.$$

Tabelle 59 Die Punktlagen der Raumgruppe $P6_3$ (zur Bezeichnung der Lagen siehe International Tables for X-Ray Crystallography)

Lage- bezeichnung	Punkt- symmetrie	Die Koordinaten der äquivalenten Positionen
6c	1	X,Y,Z ; $-Y,X-Z$; $Y-X,-X,Z$; $-X,-Y,1/2+Z$; $Y,Y-X,1/2+Z$; $X-Y,X,1/2+Z$;
2b	3	$1/3,2/3,Z$; $2/3,1/3,1/2+Z$;
2a	3	$0,0,Z$; $0,0,1/2+Z$;

E.2.3 Die Symmetrie des Pattersonraums der Raumgruppe $P6_3$

Die Beziehungen zwischen Patterson- und Kristallraum fordern für die Patterson-darstellung der Raumgruppe $P6_3$ die Symmetrie $P6/m$ (siehe M.J. Buerger, Vector Space (66)). Im folgenden sollen diese Symmetriebeziehungen abgeleitet und die Koordinaten des Vektorsatzes der "asymmetrischen Einheit" bestimmt werden.

Unter "asymmetrischer Einheit" sei die Menge jener Punkte verstanden, aus denen sich durch Anwendung der Symmetrieeoperationen der Raumgruppe $P6/m$ und durch Translation um ganze Gittervektoren eine Darstellung des gesamten Pattersonraumes erzeugen läßt.

In Tab. 59 sind alle Punktlagen der Raumgruppe $P6_3$ aufgeführt, in Tab. 60 die allgemeine und einige spezielle Punktlagen der Raumgruppe $P6/m$. Die möglichen Interkombinationen der Punktlagen der Raumgruppe $P6_3$ sind in den Tabellen 61 mit 63 dargestellt. Dabei ist gemäß Anhang S. 171f zu beachten, daß bei den Interkombinationen zwischen zwei Punktlagen die zentrosymmetrischen Vektoren durch Vertauschen von Kopfzeile und erster Spalte zusätzlich erzeugt werden müssen. Bei den Interkombinationen einer Punktlage mit sich selbst sind die zentrosymmetrischen Vektoren dagegen bereits in den Tabellen enthalten.

Daß die Interkombinationen 2a und 2b abzüglich der Punkte 0,0,0 die lediglich zum Ursprungspak beitragen, den Punktlagen 1b bzw. 2d der Raumgruppe $P6/m$ entsprechen, ist den Tabellen 61a und 61b zu entnehmen.

Tabelle 60 Die allgemeine und ausgewählte spezielle Punktlagen der Raumgruppe $P6/m$
(zur Bezeichnung der Lagen siehe International Tables for X-Ray
Crystallography)

Lage- bezeichnung	Punkt- symmetrie	Die Koordinaten der äquivalenten Positionen
121	1	X, Y, Z ; $-Y, X-Y, Z$; $Y-X, -X, Z$; $-X, -Y, -Z$; $Y, Y-X, -Z$; $X-Y, X, -Z$; $-X, -Y, Z$; $Y, Y-X, Z$; $X-Y, X, Z$; $X, Y, -Z$; $-Y, X-Y, -Z$; $Y-X, -X, -Z$;
6k	m	$X, Y, 1/2$; $-Y, X-Y, 1/2$; $Y-X, -X, 1/2$; $-X, -Y, 1/2$; $Y, Y-X, 1/2$; $X-Y, X, 1/2$;
6j	m	$X, Y, 0$; $-Y, X-Y, 0$; $Y-X, -X, 0$; $-X, -Y, 0$; $Y, Y-X, 0$; $X-Y, X, 0$;
4h	3	$1/3, 2/3, Z$; $2/3, 1/3, Z$; $1/3, 2/3, -Z$; $2/3, 1/3, -Z$;
2d	$\bar{6}$	$1/3, 2/3, 1/2$; $2/3, 1/3, 1/2$;
1b	6/m	$0, 0, 1/2$;
1a	6/m	$0, 0, 0$.

Tabelle 61 Die Patterson-Interkombinationen der Punktlagen 2a und 2b
(Raumgruppe $P6_3$)

a) Interkombinationen zwischen den Koordinaten der Lage 2a

2a \ 2a	0,0,z	0,0,1/2+z
0,0,z	0,0,0	0,0,1/2
0,0,1/2+z	0,0,1/2	0,0,0

b) Interkombinationen zwischen den Koordinaten der Lage 2b

2b \ 2b	1/3,2/3,z	2/3,1/3,1/2+z
1/3,2/3,z	0,0,0	2/3,1/3,1/2
2/3,1/3,1/2+z	1/3,2/3,1/2	0,0,0

c) Interkombinationen zwischen den Koordinaten der Lage 2a
und der Lage 2b

2b \ 2a	0,0,z ₂	0,0,1/2+z ₂
1/3,2/3,z ₁	1/3,2/3,w	1/3,2/3,1/2+w
2/3,1/3,1/2+z ₁	2/3,1/3,1/2+w	2/3,1/3,w

Erläuterung: $w = z_1 - z_2$

Tabelle 62 Die Patterson-Interkombinationen der Punktlage 6c (Raumgruppe P6₃)

a) Interkombinationen zwischen den Koordinaten eines Satzes
äquivalenter Positionen

6c \ 6c	x,y,z	-y,x-y,z	y-x,-x,z
x,y,z	0,0,0	x+y,-x+2y,0	2x-y,y+x,0
-y,x-y,z	-y-x,x-2y,0	0,0,0	-2y+x,2x-y,0
y-x,-x,z	y-2x,-x-y,0	2y-x,-2x+y,0	0,0,0
-x,-y,1/2+z	-2x,-2y,1/2	-x+y,-x,1/2	-y,-y+x,1/2
y,y-x,1/2+z	y-x,-x,1/2	2y,2y-2x,1/2	x,y,1/2
x-y,x,1/2+z	-y,x-y,1/2	x,y,1/2	2x-2y,2x,1/2

6c \ 6c	-x,-y,1/2+z	y,y-x,1/2+z	x-y,x,1/2+z
x,y,z	2x,2y,1/2	x-y,x,1/2	y,y-x,1/2
-y,x-y,z	-y+x,x,1/2	-2y,2x-2y,1/2	-x,-y,1/2
y-x,-x,z	y,-x+y,1/2	-x,-y,1/2	2y-2x,-2x,1/2
-x,-y,1/2+z	0,0,0	-x-y,-2y+x,0	-2x+y,-y-x,0
y,y-x,1/2+z	y+x,2y-x,0	0,0,0	2y-x,y-2x,0
x-y,x,1/2+z	2x-y,x+y,0	x-2y,2x-y,0	0,0,0

Tabelle 62b) Interkombinationen zwischen den Koordinaten zweier Sätze
äquivalenter Kombinationen

6c \ 6c	x_2, y_2, z_2	$-y_2, x_2 - y_2, z_2$
x_1, y_1, z_1	$x_1 - x_2, y_1 - y_2, w$	$x_1 + y_2, y_1 + y_2 - x_2, w$
$-y_1, x_1 - y_1, z_1$	$-y_1 - x_2, x_1 - y_1 - y_2, w$	$-y_1 + y_2, x_1 - x_2 - y_1 + y_2, w$
$y_1 - x_1, -x_1, z_1$	$y_1 - x_1 - x_2, -x_1 - y_2, w$	$y_1 + y_2 - x_1, -x_1 - x_2 + y_2, w$
$-x_1, -y_1, 1/2 + z_1$	$-x_1 - x_2, -y_1 - y_2, 1/2 + w$	$-x_1 + y_2, -y_1 + y_2 - x_2, 1/2 + w$
$y_1, y_1 - x_1, 1/2 + z_1$	$y_1 - x_2, y_1 - x_2 - x_1, 1/2 + w$	$y_1 + y_2, y_1 + y_2 - x_1 - x_2, 1/2 + w$
$x_1 - y_1, x_1, 1/2 + z_1$	$x_1 - x_2 - y_1, x_1 - y_2, 1/2 + w$	$x_1 - y_1 + y_2, x_1 - x_2 + y_2, 1/2 + w$

6c \ 6c	$y_2 - x_2, -x_2, z_2$	$-x_2, -y_2, 1/2 + z_2$
x_1, y_1, z_1	$x_1 + x_2 - y_2, y_1 + x_2, w$	$x_1 + x_2, y_1 + y_2, 1/2 + w$
$-y_1, x_1 - y_1, z_1$	$-y_1 - y_2 + x_2, x_1 + x_2 - y_1, w$	$-y_1 + x_2, x_1 - y_1 + y_2, 1/2 + w$
$y_1 - x_1, -x_1, z_1$	$y_1 - y_2 - x_1 + x_2, -x_1 + x_2, w$	$y_1 - x_1 + x_2, -x_1 + y_2, 1/2 + w$
$-x_1, -y_1, 1/2 + z_1$	$-x_1 - y_2 + x_2, -y_1 + x_2, 1/2 + w$	$-x_1 + x_2, -y_1 + y_2, w$
$y_1, y_1 - x_1, 1/2 + z_1$	$y_1 - y_2 + x_2, y_1 - x_1 + x_2, 1/2 + w$	$y_1 + x_2, y_1 + y_2 - x_1, w$
$x_1 - y_1, x_1, 1/2 + z_1$	$x_1 + x_2 - y_1 - y_2, x_1 + x_2, 1/2 + w$	$x_1 + x_2 - y_1, x_1 + y_2, w$

6c \ 6c	$y_2, y_2 - x_2, 1/2 + z_2$	$x_2 - y_2, x_2, 1/2 + z_2$
x_1, y_1, z_1	$x_1 - y_2, y_1 - y_2 + x_2, 1/2 + w$	$x_1 - x_2 + y_2, y_1 - x_2, 1/2 + w$
$-y_1, x_1 - y_1, z_1$	$-y_1 - y_2, x_1 + x_2 - y_1 - y_2, 1/2 + w$	$-y_1 + y_2 - x_2, x_1 - x_2 - y_1, 1/2 + w$
$y_1 - x_1, -x_1, z_1$	$y_1 - y_2 - x_1, -x_1 + x_2 - y_2, 1/2 + w$	$y_1 + y_2 - x_1 - x_2, -x_1 - x_2, 1/2 + w$
$-x_1, -y_1, 1/2 + z_1$	$-x_1 - y_2, -y_1 - y_2 + x_2, w$	$-x_1 - x_2 + y_2, -y_1 - x_2, w$
$y_1, y_1 - x_1, 1/2 + z_1$	$y_1 - y_2, y_1 - y_2 - x_1 + x_2, w$	$y_1 + y_2 - x_2, y_1 - x_1 - x_2, w$
$x_1 - y_1, x_1, 1/2 + z_1$	$x_1 - y_1 - y_2, x_1 + x_2 - y_2, w$	$x_1 - x_2 - y_1 + y_2, x_1 - x_2, w$

Erläuterung: $w = z_1 - z_2$.

Tabelle 63 Die Patterson-Interkombinationen zwischen der allgemeinen Lage und den speziellen Lagen der Raumgruppe $P6_3$

a) Die Interkombinationen zwischen den Koordinaten der Lage 6c und der Lage 2a

6c \ 2a	$0,0,z_2$	$0,0,1/2+z_2$
x,y,z_1	x,y,w	$x,y,1/2+w$
$-y,x-y,z_1$	$-y,x-y,w$	$-y,x-y,1/2+w$
$y-x,-x,z_1$	$y-x,-x,w$	$y-x,-x,1/2+w$
$-x,-y,1/2+z_1$	$-x,-y,1/2+w$	$-x,-y,w$
$y,y-x,1/2+z_1$	$y,y-x,1/2+w$	$y,y-x,w$
$x-y,x,1/2+z_1$	$x-y,x,1/2+w$	$x-y,x,w$

b) Die Interkombinationen zwischen den Koordinaten der Lage 6c und der Lage 2b

6c \ 2b	$1/3,2/3,z_2$	$2/3,1/3,1/2+z_2$
x,y,z_1	$x-1/3,y-2/3,w$	$x-2/3,y-1/3,1/2+w$
$-y,x-y,z_1$	$-y-1/3,x-y-2/3,w$	$-y-2/3,x-y-1/3,1/2+w$
$y-x,-x,z_1$	$y-x-1/3,-x-2/3,w$	$y-x-2/3,-x-1/3,1/2+w$
$-x,-y,1/2+z_1$	$-x-1/3,-y-2/3,1/2+w$	$-x-2/3,-y-1/3,w$
$y,y-x,1/2+z_1$	$y-1/3,y-x-2/3,1/2+w$	$y-2/3,y-x-1/3,w$
$x-y,x,1/2+z_1$	$x-y-1/3,x-2/3,1/2+w$	$x-y-2/3,x-1/3,w$

Erläuterung: $w = z_1 - z_2$.

Die Interkombinationen 2a/2b der Tab. 61c lassen sich ebenfalls noch leicht überblicken. Nach Hinzunahme der zentrosymmetrischen Vektoren erhält man folgende acht Koordinatentripel, die sich in zwei Gruppen aufteilen lassen:

$1/3, 2/3, w;$	$1/3, 2/3, 1/2+w;$
$2/3, 1/3, w$	$2/3, 1/3, 1/2+w;$
$1/3, 2/3, -w;$	$1/3, 2/3, 1/2-w;$
$2/3, 1/3, -w;$	$2/3, 1/3, 1/2-w.$

Jede dieser beiden Gruppen erfüllt für sich die Punktlage 4h der Raumgruppe P6/m. Da jedes Koordinatentripel in der Tabelle nur einmal vorkommt, beträgt ihre Multiplizität 1. Zur vollständigen Beschreibung der Interkombinationen 2a/2b genügen also folgende Angaben:

Punktlage (Raumgruppe P6/m)	Koordinaten	Multiplizität
4h	$1/3, 2/3, w$	1
4h	$1/3, 2/3, 1/2+w$	1

Auf analoge Weise lassen sich auch die Koordinatentripel der übrigen Interkombinationstabellen zusammenfassen. Das Schema, nach dem die Einteilung in symmetrieäquivalente Gruppen vorgenommen wird, soll an den Interkombinationen 6c der Tab. 62a aufgezeigt werden.

Unter Berücksichtigung der hexagonalen Symmetrie lassen sich folgende Gruppen zusammenstellen (in Klammern ist die Multiplizität der Punkte angegeben):

$2x, 2y, 1/2$	(1)	$x, y, 1/2$	(2)
$-2y, 2x-2y, 1/2$	"	$-y, x-y, 1/2$	"
$2y-2x, -2x, 1/2$	"	$y-x, -x, 1/2$	"
$-2x, -2y, 1/2$	"	$-x, -y, 1/2$	"
$2y, 2y-2x, 1/2$	"	$y, y-x, 1/2$	"
$2x-2y, 2x, 1/2$	"	$x-y, x, 1/2$	"

$x+y, 2y-x, 0$	(2)	0, 0, 0 (6)
$x-2y, 2x-y, 0$	"	
$y-2x, -x-y, 0$	"	
$-x-y, x-2y, 0$	"	
$2y-x, y-2x, 0$	"	
$2x-y, x+y, 0$	"	

Die Kombinationen 6c lassen sich daher unter Angabe der entsprechenden Punktlage mit nur vier symmetrieunabhängigen Koordinatentripeln beschreiben:

Punktlage (Raumgruppe P6/m)	Koordinaten	Multiplizität
1a	0,0,0	6
6k	$2x, 2y, 1/2$	1
6k	$x, y, 1/2$	2
6j	$x+y, 2y-x, 0$	2

In entsprechender Weise wurden auch die restlichen Interkombinationstabellen ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tab. 64 zusammengestellt.

Tabelle 64 Die Patterson-Interkombinationen der Raumgruppe $P6_3$, dargestellt in Punktlagen der Raumgruppe $P6/m$

Kombinierte Punktlage(n) der Raumgr. $P6_3$	Erzeugte Punktlage der Raumgr. $P6/m$	Koordinaten der Interkombinationen (asymmetrische Einheit)	Multiplizität
2a	1a	0,0,0	2
	1b	0,0,1/2	2
2b	1a	0,0,0	2
	2d	1/3,2/3,1/2	1
6c	1a	0,0,0	6
	6k	2x,2y,1/2	1
	6k	x,y,1/2	2
	6j	x+y,2y-x,0	2
2a/2b	4h	1/3,2/3,w	1
	4h	1/3,2/3,1/2+w	1
2a/6c	12l	x,y,w	1
	12l	x,y,1/2+w	1
2b/6c	12l	x-1/3,y-2/3,w	1
	12l	x+1/3,y+2/3,1/2+w	1
6c/6c	12l	u,v,w	1
	12l	a,b,1/2+w	1
	12l	b-x ₁ , -a+y ₂ ,w	1
	12l	b-x ₂ , -a-y ₁ ,w	1
	12l	v-x ₁ , -u-y ₂ ,1/2+w	1
	12l	v+x ₂ , -u+y ₁ ,1/2+w	1
Erläuterung: $u = x_1 - x_2$; $v = y_1 - y_2$; $w = z_1 - z_2$; $a = x_1 + x_2$; $b = y_1 + y_2$.			

Tabelle 65 Indizierung der Pulveraufnahme von $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$

Nr.	4ϑ	ϑ	$\vartheta_{\text{korr.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{korr.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$	$\Delta \sin^2 \vartheta$	hkl
1	31,5	7,875	7,86	0,0169	0,0189	0,000. +2	2 110
2	44,9	11,225	11,21	0,0378	0,0377	-1	4 200
3	55,3	13,825	13,81	0,0570	0,0566	-4	6 211
<u>4</u>	57,0	14,250	14,234		0,06045		3 111 <u>Si</u>
5	63,8	15,950	15,94	0,0755	0,0755	0	8 220
6	71,7	17,925	17,91	0,0946	0,0944	-2	10 310
7	78,7	19,675	19,66	0,1132	0,1132	0	12 222
8	85,5	21,375	21,36	0,1327	0,1321	-6	14 321
9	91,6	22,900	22,89	0,1513	0,1510	-3	16 400
<u>10</u>	94,7	23,675	23,667		0,16119		8 220 <u>Si</u>
11	97,5	24,375	24,37	0,1703	0,1698	-5	18 411,330
12	103,0	25,750	25,74	0,1886	0,1887	+1	20 420
13	108,6	27,150	27,14	0,2081	0,2076	-5	22 332
<u>14</u>	112,3	28,075	28,083		0,22163		11 311 <u>Si</u>
15	113,7	28,425	28,42	0,2265	0,2264	-1	24 422
16	118,8	29,700	29,69	0,2454	0,2453	-1	26 510,431
17	128,7	32,175	32,17	0,2835	0,2831	-4	30 521
18	133,3	33,325	33,32	0,3016	0,3019	+3	32 440
<u>19</u>	138,4	34,600	34,600		0,32237		16 400 <u>Si</u>
20	142,7	35,675	35,67	0,3400	0,3400	0	36 600,442
21	147,1	36,775	36,77	0,3583	0,3585	+2	38 611,532
<u>22</u>	152,9	38,225	38,217		0,38282		19 331 <u>Si</u>
23	156,1	39,025	39,02	0,3964	0,3963	-1	42 541
24	160,4	40,100	40,10	0,4149	0,4151	+2	44 622
25	164,8	41,200	41,20	0,4339	0,4340	+1	46 631
26	169,2	42,300	42,30	0,4529	0,4529	0	48 444
27	173,4	43,350	43,35	0,4712	0,4718	+6	50 710,550,543

$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$ wurde berechnet mit $\bar{\lambda}^2/4a^2 = 0,009435$ ($\bar{\lambda} = 1,5418 \text{ \AA}$).

Tabelle 66 Indizierung der Pulveraufnahme von K_3SbS_4

Nr.	4ϑ	ϑ	$\sin^2\vartheta$	$\sin^2\vartheta_{\text{ber.}}$	$\Delta\sin^2\vartheta$	hkl
1	32,5	8,125	0,0200	0,0202	0,000 · +2	2 110
2	45,9	11,475	0,0395	0,0404	+9	4 200
3	56,1	14,025	0,0587	0,0606	+19	6 211
<u>4</u>	57,3	14,325	<u>14,234</u>			111 <u>Si</u>
5	65,5	16,375	0,0795	0,0808	+13	8 220
6	75,5	18,875	0,1047	0,1010	-37	10 310
7	82,1	20,525	0,1229	0,1212	-17	12 222
<u>9</u>	94,5	23,625	<u>23,667</u>			220 <u>Si</u>
10	100,9	25,225	0,1816	0,1818	+2	18 411,330
11	105,8	26,450	0,1984	0,2020	+36	20 420
12	118,3	29,575	0,2436	0,2424	-12	24 422
13	122,9	30,725	0,2611	0,2626	+15	26 510,431
14	162,0	40,500	0,4218	0,4242	+24	42 541
15	167,4	41,850	0,4452	0,4444	-8	44 622

$\sin^2\vartheta_{\text{ber.}}$ wurde berechnet mit $\bar{\lambda}^2/4a^2 = 0,01010$ ($\bar{\lambda} = 1,5418 \text{ \AA}$).

Bei nur zwei meßbaren Si-Linien war eine Korrektur nicht möglich.

Anmerkung: Das beim Zerreiben und Einfüllen stark hydrolysierte Präparat lieferte im Bereich der höheren Winkel nur verschwommene, nicht mehr exakt meßbare Linien. Der fehlende Reflex 400 dagegen ($\sin^2\vartheta_{\text{ber.}} = 0,1616$) wird von der Si-Linie 220 ($\sin^2\vartheta_{\text{ber.}} = 0,1612$) verdeckt. Der Reflex 321 war zu schwach, um mit dem Komparator gemessen zu werden.

E.3 Tabellen zur Indizierung der Pulveraufnahmen und Tabellen
mit beobachteten und berechneten Strukturfaktoren

Tabelle 67 Indizierung der Pulveraufnahme von Na_3SbS_4

Nr.	4ϑ	ϑ	$\vartheta_{\text{korr.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{korr.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$	$\Delta \sin^2 \vartheta$	hkl
4	34,7	8,675	8,60	0,0224	0,0231	0,000 · +7	2 110
10	49,4	12,350	12,28	0,0453	0,0462	+9	4 200
<u>11</u>	57,2	14,300	14,234		0,06045		3 111 <u>Si</u>
12	60,9	15,225	15,16	0,0684	0,0693	+9	6 211
13	70,7	17,675	17,61	0,0915	0,0924	+9	8 220
15	79,8	19,950	19,89	0,1158	0,1155	-3	10 310
17	87,2	21,800	21,75	0,1373	0,1386	+13	12 222
<u>18</u>	94,8	23,700	23,667		0,16119		8 220 <u>Si</u>
19	102,3	25,575	25,53	0,1857	0,1848	-9	16 400
20	108,8	27,200	27,16	0,2083	0,2079	-4	18 411,330
<u>21</u>	112,5	28,125	28,083		0,22163		11 311 <u>Si</u>
22	115,1	28,775	28,74	0,2312	0,2310	-2	20 420
24	127,1	31,775	31,74	0,2767	0,2772	+5	24 422
26	133,2	33,300	33,27	0,3009	0,3003	-6	26 510,431
<u>27</u>	138,5	34,625	34,600		0,32237		16 400 <u>Si</u>
29	144,3	36,075	36,05	0,3464	0,3465	+1	30 521
<u>30</u>	153,0	38,250	38,217		0,38282		19 331 <u>Si</u>
31a	161,1	40,275	40,26	0,4176			
31b	159,4	39,850	39,84	0,4104	0,4158		36 600,442
33	166,0	41,500	41,49	0,4389	0,4389	0	38 611,532

$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$ wurde berechnet mit $\bar{\lambda}^2/4a^2 = 0,01155$ ($\bar{\lambda} = 1,5418 \text{ \AA}$).

Tabelle 68 Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren des $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$

68 a) hk0-Serie

H	K	L	FBE08	AHER	BBER	FRER	DELTA
2	0	0	57.430	64.730	-00.000	64.730	-07.300
4	0	0	64.874	65.655	-00.000	65.655	-00.781
6	0	0	122.576	138.962	00.000	138.962	-16.386
8	0	0	37.234	30.878	00.000	30.878	06.356
10	0	0	49.973	42.764	-00.000	42.764	07.209
1	1	0	90.825	105.500	-00.000	105.500	-14.675
3	1	0	35.848	24.833	-00.000	24.833	11.015
5	1	0	94.636	82.797	00.000	82.797	11.839
7	1	0	66.134	66.318	-00.000	66.318	-00.184
9	1	0	31.133	22.561	00.000	22.561	08.572
2	2	0	133.824	142.807	00.000	142.807	-08.982
4	2	0	99.284	113.556	00.000	113.556	-14.272
6	2	0	51.660	42.160	-00.000	42.160	09.500
8	2	0	76.983	84.802	-00.000	84.802	-07.820
3	3	0	135.217	146.301	00.000	146.301	-11.085
5	3	0	34.722	19.419	00.000	19.419	15.303
7	3	0	46.674	31.373	00.000	31.373	15.301
9	3	0	93.871	95.569	-00.000	95.569	-01.698
4	4	0	102.012	89.597	-00.000	89.597	12.416
6	4	0	60.532	48.106	-00.000	48.106	12.426
8	4	0	67.930	77.444	-00.000	77.444	-09.514
5	5	0	71.432	76.763	-00.000	76.763	-05.331
7	5	0	64.358	60.488	-00.000	60.488	03.870
6	6	0	105.267	118.700	-00.000	118.700	-13.433
8	6	0	28.852	27.394	-00.000	27.394	01.458
7	7	0	46.673	50.476	-00.000	50.476	-03.803

RWERT 0,123
FAKTOR 24,228

68 b) hk1-Serie ($(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$)

H	K	L	FBE08	ABER	BBER	FBER	DELTA
1	0	1	85.076	105.500	-00.000	105.500	+20.424
3	0	1	30.020	24.833	-00.000	24.833	05.187
5	0	1	91.709	82.797	00.000	82.797	08.912
7	0	1	59.612	66.318	-00.000	66.318	-06.706
9	0	1	24.351	22.561	00.000	22.561	01.789
2	1	1	87.441	59.549	-68.397	29.688	+03.247
4	1	1	100.146	59.174	55.293	89.987	19.163
6	1	1	84.146	70.103	-06.005	79.359	13.787
8	1	1	40.671	41.853	-33.061	53.336	-12.665
3	2	1	110.263	90.700	03.840	90.781	19.482
5	2	1	67.424	50.692	40.973	65.180	02.243
7	2	1	51.812	48.522	-41.904	64.112	-12.300
9	2	1	60.464	59.729	07.145	60.154	00.310
4	3	1	91.709	77.277	-03.503	77.357	14.353
6	3	1	32.262	20.076	00.437	26.380	06.182
8	3	1	65.885	65.369	02.297	65.410	00.476
5	4	1	57.718	49.459	-41.360	64.473	+06.755
7	4	1	57.517	45.900	41.193	61.674	+04.157
9	4	1	45.553	53.634	-07.111	54.103	-08.551
6	5	1	65.696	60.678	05.191	60.874	+03.170
8	5	1	42.401	36.797	27.656	46.031	+03.630
7	6	1	45.767	55.728	-05.263	55.976	-10.279

RWERT 0.131
FAKTOR 26.880

68 c) hk2-Serie ((NH₄)₃SbS₄)

H	K	L	FBER	ABER	BBER	FBER	DELTA
2	0	2	139.961	142.807	00.000	142.807	-02.845
4	0	2	116.390	113.556	00.000	113.556	02.833
6	0	2	44.075	42.160	-00.000	42.160	01.915
8	0	2	76.676	84.802	-00.000	84.802	-08.127
1	1	2	90.342	59.549	-68.397	90.688	-00.345
3	1	2	91.241	90.700	03.840	90.781	00.460
5	1	2	88.838	50.692	40.973	65.180	23.658
7	1	2	57.001	48.522	-41.904	64.112	-07.111
9	1	2	50.560	59.729	07.145	60.154	-09.594
2	2	2	114.366	94.324	-51.095	107.274	07.092
4	2	2	108.805	81.682	45.078	93.733	15.071
6	2	2	95.988	95.249	-05.709	95.420	00.568
8	2	2	52.468	54.958	-29.995	62.610	-10.142
3	3	2	27.090	24.351	-00.253	24.352	02.738
5	3	2	91.980	75.348	-02.676	75.396	16.584
7	3	2	56.002	63.767	02.880	63.832	-07.740
9	3	2	21.427	19.004	-00.482	19.011	02.416
4	4	2	95.176	70.448	-43.480	62.786	12.390
6	4	2	73.527	86.224	05.774	66.418	-12.891
8	4	2	52.246	54.584	30.602	62.577	-10.331
5	5	2	46.541	43.034	-33.662	54.635	-08.095
7	5	2	49.197	41.893	33.858	53.865	-04.668
6	6	2	31.855	35.683	-00.713	35.690	-03.835

RWERT 0.103
FAKTOR 29.997

Tabelle 69 Beobachtete und berechnete Strukturamplituden der hk0- und hkl-Weissenbergschicht von K_3SbS_4

69 a) hk0-Schicht

H	K	L	FBOB	ABER	BBER	FBER	DELTA
1	1	0	49,505	81,213	-00,000	81,213	-31,708
2	2	0	146,344	203,627	-00,000	203,627	-57,283
3	3	0	123,707	121,614	-00,000	121,614	02,093
4	4	0	117,928	125,540	-00,000	125,540	-07,612
5	5	0	81,841	74,920	-00,000	74,920	06,921
6	6	0	128,622	138,032	-00,000	138,032	-09,411
2	0	0	84,509	119,425	-00,000	119,425	-34,917
3	1	0	28,656	18,419	-00,000	18,419	10,237
5	1	0	69,315	70,611	-00,000	70,611	-01,296
7	1	0	57,870	41,255	-00,000	41,255	16,616
4	0	0	116,635	129,285	-00,000	129,285	-10,650
6	0	0	173,087	175,495	-00,000	175,495	-02,408
8	0	0	94,163	51,837	-00,000	51,837	42,326
4	2	0	114,946	149,763	-00,000	149,763	-34,816
6	2	0	88,987	79,371	-00,000	79,371	09,616
8	2	0	134,997	126,000	-00,000	126,000	08,997
5	3	0	31,056	-03,683	00,000	03,683	27,373
7	3	0	56,645	37,515	-00,000	37,515	19,130
6	6	0	110,623	93,218	-00,000	93,218	17,405
4	8	0	113,230	102,966	-00,000	102,966	10,264
5	7	0	55,944	36,820	-00,000	36,820	19,124
X	Y	Z	RWERT				
0,1780	0,1780	0,1780	0,1920				

69 b) hkl-Schicht (K_3SbS_4)

H	K	L	FBOB	ABER	BBER	FBER	DELTA
5	0	1	68,386	70,611	-00,000	70,611	-02,225
7	0	1	46,832	41,255	-00,000	41,255	05,578
2	1	1	52,234	42,318	-61,469	76,369	-24,135
4	1	1	64,744	47,407	58,311	75,150	-06,407
6	1	1	44,898	54,570	-20,995	58,469	-13,571
8	1	1	49,937	22,335	-19,591	34,448	15,488
4	3	1	72,055	54,458	-12,693	55,918	16,167
6	3	1	38,074	18,529	04,684	19,112	18,962
8	3	1	45,345	52,025	04,431	55,203	-09,858
X	Y	Z	RWERT				
0.1780	0.1780	0.1780	0.2310				

Tabelle 70 Beobachtete und berechnete Intensitäten des Debye-Scherer
Pulverdiagramms von Na_3SbS_4

H	K	L	IOBS	ISUM	DELTA
5	1	0	20,0	28,9	-3,9
4	3	1			
5	2	1	6,0	5,2	0,8
4	2	2	18,0	26,8	-8,8
4	2	0	26,0	33,9	-7,9
4	1	1	30,0	47,6	-17,6
3	3	0			
4	0	0	12,0	12,4	-0,4
2	2	2	26,0	17,4	8,6
3	1	0	12,0	7,8	4,2
2	2	0	120,0	133,7	-13,7
2	1	1	100,0	80,3	19,7
2	0	0	30,0	20,3	9,7
1	1	0	160,0	150,7	9,3
X	Y	Z	RWERT	RWERT LEASTSQ	
0,187	0,187	0,187	0,187	0,157	

Tabelle 71 Beobachtete und berechnete Strukturaktoren von $K_2Sb_4S_7$

H	K	L	GRP	FO	FC	H	K	L	GRP	FO	FC
0	0	2	1	224,53	250,65	0	6	5	1	14,55	14,18
0	0	4	1	141,58	131,23	0	6	7	1	501,71	472,93
0	0	6	1	139,84	123,93	0	6	8	1	14,35	34,00
0	0	8	1	349,03	312,03	0	6	9	1	167,18	200,05
0	0	10	1	169,22	115,29	0	6	10	1	87,27	109,93
0	0	12	1	618,28	576,90	0	6	11	1	146,03	150,14
0	0	14	1	411,89	348,83	0	6	12	1	17,97	4,80
0	0	16	1	77,45	62,58	0	6	13	1	155,34	199,14
0	0	18	1	154,01	134,23	0	6	14	1	155,08	180,10
0	0	20	1	171,26	194,25	0	6	15	1	179,15	213,55
0	0	22	1	220,54	246,20	0	6	16	1	138,59	150,62
0	2	0	1	238,74	210,06	0	6	17	1	149,29	179,22
0	2	1	1	311,52	304,50	0	8	0	1	447,47	441,69
0	2	2	1	189,69	173,56	0	8	1	1	31,57	12,20
0	2	3	1	258,44	273,78	0	8	2	1	57,26	56,32
0	2	4	1	281,11	327,10	0	8	3	1	113,20	112,53
0	2	5	1	51,54	45,91	0	8	4	1	232,79	234,25
0	2	6	1	46,54	46,45	0	8	5	1	121,57	125,75
0	2	7	1	131,07	127,40	0	8	6	1	11,79	14,79
0	2	8	1	28,97	29,88	0	8	7	1	124,23	156,68
0	2	9	1	140,44	127,75	0	8	8	1	229,01	255,14
0	2	10	1	97,52	78,14	0	8	9	1	101,50	166,19
0	2	11	1	509,72	478,02	0	8	10	1	32,55	33,16
0	2	12	1	71,99	52,43	0	8	11	1	80,88	113,22
0	2	13	1	159,36	116,58	0	8	12	1	159,33	223,25
0	2	14	1	259,98	218,87	0	8	13	1	79,28	100,06
0	2	15	1	299,87	256,92	0	10	0	1	49,26	59,01
0	2	16	1	222,53	202,71	0	10	1	1	104,24	155,87
0	2	17	1	36,83	39,90	0	10	2	1	5,64	0,89
0	2	18	1	192,72	168,89	0	10	3	1	180,03	223,17
0	2	19	1	100,92	111,51	0	2	-1	1	311,52	304,50
0	2	20	1	49,85	49,36	0	2	-2	1	189,69	173,56
0	2	21	1	76,71	83,78	0	2	-3	1	258,44	273,78
0	4	0	1	121,42	87,21	0	2	-4	1	281,11	327,10
0	4	1	1	44,44	44,76	0	2	-5	1	51,54	45,91
0	4	2	1	341,71	296,38	0	2	-6	1	46,54	46,45
0	4	3	1	45,22	54,69	0	2	-7	1	131,07	127,40
0	4	4	1	458,44	450,98	0	2	-8	1	28,97	29,88
0	4	5	1	50,32	70,00	0	2	-9	1	140,44	127,75
0	4	6	1	38,71	44,53	0	2	-10	1	97,52	78,14
0	4	7	1	88,09	106,41	0	2	-11	1	509,72	478,02
0	4	8	1	118,46	133,23	0	2	-12	1	71,99	52,43
0	4	9	1	78,64	87,26	0	2	-13	1	159,36	116,58
0	4	10	1	215,11	255,28	0	2	-14	1	259,98	218,87
0	4	11	1	102,99	116,44	0	2	-15	1	299,87	256,92
0	4	12	1	35,52	43,61	0	2	-16	1	222,53	202,71
0	4	13	1	45,11	47,69	0	2	-17	1	36,83	39,90
0	4	14	1	169,37	166,30	0	2	-18	1	192,72	168,89
0	4	15	1	41,64	49,36	0	2	-19	1	100,92	111,51
0	4	16	1	208,80	219,07	0	2	-20	1	49,85	49,36
0	4	17	1	11,13	6,63	0	2	-21	1	76,71	83,78
0	4	18	1	310,09	311,11	0	4	-1	1	44,44	44,76
0	4	19	1	32,06	25,33	0	4	-2	1	341,71	296,38
0	4	20	1	81,48	49,57	0	4	-3	1	45,22	54,69
0	6	0	1	121,22	100,26	0	4	-4	1	458,44	450,98
0	6	1	1	171,50	143,26	0	4	-5	1	50,32	70,00
0	6	2	1	158,96	140,59	0	4	-6	1	38,71	44,53
0	6	3	1	14,53	26,17	0	4	-7	1	88,09	106,41
0	6	4	1	205,84	196,73	0	4	-8	1	118,46	133,23
0	6	5	1	325,68	291,27	0	4	-9	1	78,64	87,26

Fortsetzung von Tabelle 71

N	K	L	GRP	FD	FC	N	K	L	GRP	FD	FC
0	4	-10	1	215,11	255,28	1	1	17	2	147,28	114,13
0	4	-11	1	102,99	116,44	1	1	18	2	243,23	224,82
0	4	-12	1	35,52	43,61	1	1	19	2	112,16	89,86
0	4	-13	1	45,11	47,69	1	1	20	2	87,97	67,39
0	4	-14	1	169,37	166,30	1	1	21	2	50,37	28,92
0	4	-15	1	41,64	49,36	1	1	22	2	77,26	86,54
0	4	-16	1	208,80	219,07	1	3	0	2	203,93	177,29
0	4	-17	1	11,13	6,63	1	3	1	2	205,08	178,74
0	4	-18	1	310,09	311,11	1	3	2	2	260,56	263,81
0	4	-19	1	32,06	25,33	1	3	3	2	192,45	472,38
0	4	-20	1	81,48	49,57	1	3	4	2	25,94	12,34
0	6	-1	1	171,50	143,26	1	3	5	2	150,59	147,38
0	6	-2	1	158,96	140,59	1	3	6	2	259,42	287,72
0	6	-3	1	14,53	26,17	1	3	7	2	168,50	191,40
0	6	-4	1	205,84	196,73	1	3	8	2	328,52	353,32
0	6	-5	1	325,68	291,27	1	3	9	2	41,71	37,79
0	6	-6	1	14,55	14,18	1	3	10	2	342,91	306,42
0	6	-7	1	501,71	472,93	1	3	11	2	61,01	69,58
0	6	-8	1	14,35	34,00	1	3	12	2	61,44	65,08
0	6	-9	1	167,18	200,05	1	3	13	2	136,94	119,37
0	6	-10	1	87,27	109,93	1	3	14	2	120,37	119,37
0	6	-11	1	146,03	150,14	1	3	15	2	367,73	333,86
0	6	-12	1	17,97	4,80	1	3	16	2	67,39	82,88
0	6	-13	1	155,34	199,14	1	3	17	2	71,79	65,52
0	6	-14	1	155,08	180,10	1	3	18	2	45,52	43,11
0	6	-15	1	179,15	213,55	1	3	19	2	73,69	80,82
0	6	-16	1	138,59	150,62	1	3	20	2	322,96	350,92
0	6	-17	1	149,29	179,22	1	5	0	2	292,86	255,21
0	8	-1	1	31,57	12,20	1	5	1	2	71,86	74,58
0	8	-2	1	57,26	56,32	1	5	2	2	294,56	293,08
0	8	-3	1	113,20	112,53	1	5	3	2	187,44	174,05
0	8	-4	1	232,79	234,25	1	5	4	2	51,72	41,82
0	8	-5	1	121,57	125,75	1	5	5	2	134,67	138,04
0	8	-6	1	11,79	14,79	1	5	6	2	210,34	216,96
0	8	-7	1	124,23	156,68	1	5	7	2	114,39	121,90
0	8	-8	1	229,01	255,14	1	5	8	2	203,69	215,58
0	8	-9	1	101,50	166,19	1	5	9	2	194,23	213,95
0	8	-10	1	32,55	33,16	1	5	10	2	136,44	146,71
0	8	-11	1	80,88	113,22	1	5	11	2	268,63	294,85
0	8	-12	1	159,33	223,25	1	5	12	2	170,47	163,18
0	8	-13	1	79,28	100,06	1	5	13	2	153,67	142,30
0	10	-1	1	104,24	155,87	1	5	14	2	197,91	205,05
0	10	-2	1	5,64	0,89	1	5	15	2	48,84	45,32
0	10	-3	1	180,03	223,17	1	5	16	2	69,60	62,31
1	1	1	2	237,30	235,56	1	5	17	2	98,02	116,48
1	1	2	2	273,49	302,01	1	5	18	2	22,64	34,92
1	1	3	2	204,47	209,14	1	5	19	2	140,85	169,49
1	1	4	2	502,80	566,06	1	7	0	2	181,36	142,52
1	1	5	2	382,01	435,99	1	7	1	2	30,19	7,28
1	1	6	2	375,66	371,30	1	7	2	2	60,22	63,52
1	1	7	2	207,35	189,77	1	7	3	2	119,83	101,62
1	1	8	2	84,38	56,22	1	7	4	2	178,36	184,88
1	1	9	2	151,94	117,59	1	7	5	2	211,97	209,94
1	1	10	2	128,38	90,77	1	7	6	2	163,66	154,30
1	1	11	2	29,55	9,57	1	7	7	2	28,30	16,71
1	1	12	2	181,25	135,31	1	7	8	2	27,47	21,93
1	1	13	2	136,97	108,67	1	7	9	2	277,01	305,24
1	1	14	2	168,22	139,53	1	7	10	2	35,50	53,07
1	1	15	2	135,64	104,03	1	7	11	2	188,26	211,04
1	1	16	2	415,59	380,25	1	7	12	2	137,23	153,01

Fortsetzung von Tabelle 71

H	K	L	GRP	F0	FC	H	K	L	GRP	F0	FC
1	7	13	2	99.84	126.05	1	5	-10	2	149.90	137.65
1	7	14	2	202.96	159.12	1	5	-11	2	30.21	6.47
1	9	0	2	93.95	76.41	1	5	-12	2	384.91	407.97
1	9	1	2	272.49	297.57	1	5	-13	2	98.61	104.26
1	9	2	2	29.17	20.05	1	5	-14	2	170.73	198.41
1	9	3	2	255.20	248.54	1	5	-15	2	180.94	190.02
1	9	4	2	174.87	185.27	1	5	-16	2	22.80	11.98
1	9	5	2	118.53	117.76	1	5	-17	2	161.05	170.60
1	9	6	2	50.16	55.74	1	5	-18	2	83.61	117.49
1	9	7	2	73.80	79.66	1	7	-1	2	357.44	308.91
1	9	8	2	120.05	109.52	1	7	-2	2	85.25	76.69
1	1	-3	2	136.46	123.69	1	7	-3	2	379.64	364.28
1	1	-4	2	41.44	49.63	1	7	-4	2	59.62	41.07
1	1	-5	2	212.09	198.23	1	7	-5	2	161.64	171.98
1	1	-6	2	47.65	30.00	1	7	-6	2	71.26	56.60
1	1	-7	2	389.47	398.28	1	7	-7	2	90.18	80.75
1	1	-8	2	666.14	643.75	1	7	-8	2	304.05	298.23
1	1	-9	2	38.78	34.67	1	7	-9	2	160.61	168.89
1	1	-10	2	401.87	316.06	1	7	-10	2	102.14	100.31
1	1	-11	2	175.82	145.50	1	7	-11	2	102.03	107.68
1	1	-12	2	140.84	100.73	1	7	-12	2	83.43	91.95
1	1	-13	2	43.17	22.12	1	7	-13	2	81.08	81.65
1	1	-14	2	130.37	96.67	1	7	-14	2	76.14	63.01
1	1	-15	2	167.09	129.48	1	7	-15	2	272.60	305.65
1	1	-16	2	297.42	260.97	1	9	-1	2	93.69	101.92
1	1	-17	2	28.39	4.70	1	9	-2	2	20.73	9.69
1	1	-18	2	83.44	83.47	1	9	-3	2	20.33	31.30
1	1	-19	2	336.61	341.32	1	9	-4	2	108.26	92.54
1	1	-20	2	196.61	203.91	1	9	-5	2	170.07	196.63
1	1	-21	2	76.76	73.81	1	9	-6	2	105.36	122.31
1	1	-22	2	180.71	208.66	1	9	-7	2	160.44	195.53
1	3	-1	2	124.66	94.12	1	9	-8	2	235.15	264.49
1	3	-2	2	110.56	85.61	2	0	4	3	120.47	92.83
1	3	-3	2	50.33	45.33	2	0	6	3	44.36	23.06
1	3	-4	2	335.59	350.79	2	0	8	3	711.12	643.18
1	3	-5	2	214.49	213.65	2	0	10	3	204.57	163.26
1	3	-6	2	271.17	309.77	2	0	12	3	22.63	7.95
1	3	-7	2	152.55	181.34	2	0	14	3	116.57	92.89
1	3	-8	2	28.59	18.09	2	0	16	3	205.32	190.87
1	3	-9	2	149.35	171.89	2	0	18	3	111.68	119.48
1	3	-10	2	94.58	113.01	2	0	20	3	117.08	129.57
1	3	-11	2	85.96	86.21	2	2	0	3	164.95	118.38
1	3	-12	2	411.64	381.99	2	2	1	3	214.51	209.61
1	3	-13	2	30.69	24.33	2	2	2	3	147.68	141.51
1	3	-14	2	160.37	134.90	2	2	3	3	68.78	50.29
1	3	-15	2	29.45	12.13	2	2	4	3	17.96	15.23
1	3	-16	2	56.12	62.17	2	2	5	3	145.12	142.49
1	3	-17	2	26.10	11.87	2	2	6	3	129.32	128.03
1	3	-18	2	129.39	135.41	2	2	7	3	271.39	306.15
1	3	-19	2	196.33	212.97	2	2	8	3	385.71	395.18
1	3	-20	2	69.26	91.71	2	2	9	3	152.45	152.74
1	5	-1	2	490.48	396.99	2	2	10	3	296.82	272.42
1	5	-2	2	227.82	181.76	2	2	11	3	236.67	206.02
1	5	-3	2	280.57	248.28	2	2	12	3	288.95	251.57
1	5	-4	2	230.74	200.14	2	2	13	3	22.90	27.89
1	5	-5	2	42.47	42.90	2	2	14	3	214.82	189.99
1	5	-6	2	234.59	231.79	2	2	15	3	191.81	178.72
1	5	-7	2	30.51	20.99	2	2	16	3	209.47	202.15
1	5	-8	2	61.35	57.32	2	2	17	3	27.50	0.87
1	5	-9	2	156.68	174.70	2	2	18	3	17.54	12.60

H	K	L	GRP	F0	FC	H	K	L	GRP	F0	FC
2	2	19	3	305,66	340,68	2	0	-16	3	329,38	310,63
2	2	20	3	98,22	113,72	2	0	-18	3	324,57	325,96
2	4	0	3	475,75	409,49	2	0	-20	3	103,37	103,58
2	4	1	3	259,89	203,97	2	2	-1	3	157,90	139,87
2	4	2	3	160,37	119,51	2	2	-2	3	408,81	417,05
2	4	3	3	229,34	224,84	2	2	-3	3	502,65	545,82
2	4	4	3	455,29	447,58	2	2	-4	3	374,82	425,12
2	4	5	3	192,85	205,29	2	2	-5	3	230,85	238,14
2	4	6	3	203,22	233,30	2	2	-6	3	300,81	317,36
2	4	7	3	154,21	178,55	2	2	-7	3	279,68	277,01
2	4	8	3	214,03	260,63	2	2	-8	3	104,50	121,23
2	4	9	3	64,46	70,21	2	2	-9	3	119,74	111,31
2	4	10	3	133,57	154,20	2	2	-10	3	182,25	170,88
2	4	11	3	22,85	4,29	2	2	-11	3	223,07	197,97
2	4	12	3	462,25	500,77	2	2	-12	3	22,69	3,44
2	4	13	3	76,09	71,80	2	2	-13	3	155,29	133,38
2	4	14	3	94,14	96,32	2	2	-14	3	144,49	111,77
2	4	15	3	153,14	149,96	2	2	-15	3	261,98	344,72
2	4	16	3	81,10	91,34	2	2	-16	3	306,26	263,10
2	4	17	3	153,58	145,42	2	2	-17	3	57,80	48,86
2	4	18	3	100,52	116,21	2	2	-18	3	124,49	132,76
2	4	19	3	160,10	173,65	2	2	-19	3	74,80	84,13
2	6	0	3	32,35	24,53	2	2	-20	3	157,15	179,53
2	6	1	3	434,16	365,53	2	4	-1	3	138,97	109,58
2	6	2	3	32,38	25,67	2	4	-2	3	276,33	238,69
2	6	3	3	240,29	220,87	2	4	-3	3	72,00	62,89
2	6	4	3	22,91	6,09	2	4	-4	3	248,94	217,26
2	6	5	3	32,34	46,19	2	4	-5	3	108,86	80,93
2	6	6	3	45,53	65,46	2	4	-6	3	274,40	295,39
2	6	7	3	135,39	138,20	2	4	-7	3	112,42	111,35
2	6	8	3	140,66	172,70	2	4	-8	3	324,29	352,04
2	6	9	3	123,08	149,07	2	4	-9	3	143,30	180,31
2	6	10	3	89,46	103,87	2	4	-10	3	204,37	230,32
2	6	11	3	102,93	129,20	2	4	-11	3	144,89	172,08
2	6	12	3	76,15	81,40	2	4	-12	3	124,73	149,60
2	6	13	3	74,87	84,74	2	4	-13	3	141,48	135,93
2	6	14	3	45,32	59,28	2	4	-14	3	181,24	198,09
2	6	15	3	245,16	271,06	2	4	-15	3	105,11	114,74
2	6	16	3	107,34	134,09	2	4	-16	3	132,97	140,40
2	6	17	3	97,70	118,97	2	4	-17	3	17,44	38,42
2	8	0	3	111,87	95,02	2	4	-18	3	15,38	5,62
2	8	1	3	206,60	223,01	2	4	-19	3	26,01	19,05
2	8	2	3	27,61	42,81	2	4	-20	3	314,86	360,07
2	8	3	3	210,77	231,96	2	6	-1	3	64,70	69,84
2	8	4	3	153,12	133,77	2	6	-2	3	217,13	189,38
2	8	5	3	209,02	241,40	2	6	-3	3	270,99	220,24
2	8	6	3	61,28	64,44	2	6	-4	3	121,24	125,94
2	8	7	3	86,20	113,37	2	6	-5	3	240,15	219,43
2	8	8	3	294,45	353,17	2	6	-6	3	170,90	153,88
2	8	9	3	103,02	126,94	2	6	-7	3	227,01	212,48
2	8	10	3	54,37	61,67	2	6	-8	3	38,90	31,12
2	8	11	3	17,12	16,57	2	6	-9	3	197,47	202,14
2	8	12	3	46,13	36,26	2	6	-10	3	100,98	131,86
2	0	-2	3	146,28	154,74	2	6	-11	3	278,72	328,29
2	0	-4	3	389,44	524,03	2	6	-12	3	34,26	50,10
2	0	-6	3	389,01	331,49	2	6	-13	3	82,91	111,02
2	0	-8	3	174,24	119,22	2	6	-14	3	24,13	48,57
2	0	-10	3	73,17	57,37	2	6	-15	3	81,21	81,56
2	0	-12	3	173,25	130,78	2	6	-16	3	65,55	104,40
2	0	-14	3	369,43	322,22	2	6	-17	3	185,42	232,72

H	K	L	GRP	FD	FC	H	K	L	GRP	FD	FC
2	5	-1	3	131,06	140,34	3	5	7	4	292,80	298,40
2	8	-2	3	87,85	77,93	3	5	8	4	32,64	9,01
2	8	-3	3	33,65	35,13	3	5	9	4	32,33	25,76
2	8	-4	3	241,67	245,37	3	5	10	4	100,40	118,86
2	8	-5	3	18,67	9,88	3	5	11	4	30,84	21,78
2	8	-6	3	114,51	115,32	3	5	12	4	150,76	140,45
2	8	-7	3	104,46	123,38	3	5	13	4	219,47	250,82
2	8	-8	3	66,28	43,52	3	5	14	4	103,06	77,16
2	8	-9	3	177,57	186,59	3	5	15	4	118,71	124,59
2	8	-10	3	78,93	81,37	3	5	16	4	218,95	205,24
2	8	-11	3	148,92	187,70	3	5	17	4	132,58	149,70
2	8	-12	3	16,23	0,76	3	5	18	4	200,56	230,19
2	8	-13	3	140,98	212,65	3	7	0	4	397,92	380,24
3	1	1	4	58,37	50,11	3	7	1	4	140,34	98,34
3	1	2	4	111,51	110,07	3	7	2	4	31,21	33,68
3	1	3	4	128,34	151,53	3	7	3	4	53,61	50,09
3	1	4	4	108,12	82,77	3	7	4	4	43,23	22,88
3	1	5	4	93,08	95,54	3	7	5	4	164,58	163,47
3	1	6	4	130,79	150,26	3	7	6	4	41,52	24,46
3	1	7	4	221,24	232,24	3	7	7	4	236,75	330,33
3	1	8	4	168,10	175,36	3	7	8	4	122,25	82,69
3	1	9	4	43,47	31,49	3	7	9	4	127,21	161,15
3	1	10	4	31,61	19,52	3	7	10	4	42,17	59,56
3	1	11	4	338,49	318,04	3	7	11	4	89,85	79,93
3	1	12	4	226,63	300,82	3	7	12	4	175,72	189,71
3	1	13	4	92,50	54,00	3	7	13	4	190,76	194,08
3	1	14	4	306,15	283,51	3	7	14	4	175,05	194,40
3	1	15	4	139,80	120,57	3	7	15	4	140,07	203,28
3	1	16	4	110,93	66,56	3	9	0	4	234,74	254,73
3	1	17	4	109,58	100,41	3	9	1	4	72,19	70,99
3	1	18	4	139,03	132,05	3	9	2	4	92,17	97,93
3	1	19	4	134,54	151,06	3	9	3	4	245,14	279,67
3	1	20	4	199,00	193,83	3	9	4	4	83,92	79,69
3	3	0	4	107,97	65,53	3	9	5	4	116,16	161,04
3	3	1	4	310,18	312,01	3	9	6	4	27,83	34,46
3	3	2	4	359,93	370,44	3	9	7	4	57,95	71,05
3	3	3	4	218,14	228,02	3	9	8	4	129,91	114,43
3	3	4	4	364,55	426,20	3	1	-1	4	288,29	283,62
3	3	5	4	29,54	39,55	3	1	-2	4	249,15	231,65
3	3	6	4	30,27	12,81	3	1	-3	4	50,19	3,85
3	3	7	4	30,99	30,19	3	1	-4	4	22,47	15,97
3	3	8	4	100,09	107,64	3	1	-5	4	87,58	75,23
3	3	9	4	227,73	250,01	3	1	-6	4	25,92	39,52
3	3	10	4	218,60	228,55	3	1	-7	4	122,36	105,00
3	3	11	4	301,82	302,76	3	1	-8	4	221,86	196,35
3	3	12	4	32,57	12,57	3	1	-9	4	84,25	44,18
3	3	13	4	177,94	163,77	3	1	-10	4	75,44	54,70
3	3	14	4	206,98	192,83	3	1	-11	4	181,87	169,10
3	3	15	4	116,88	101,77	3	1	-12	4	433,47	386,11
3	3	16	4	308,05	281,43	3	1	-13	4	46,21	53,79
3	3	17	4	68,78	75,02	3	1	-14	4	253,23	265,47
3	3	18	4	276,06	266,33	3	1	-15	4	116,18	107,72
3	3	19	4	70,18	37,55	3	1	-16	4	88,17	86,37
3	5	0	4	159,40	122,33	3	1	-17	4	29,52	16,09
3	5	1	4	188,97	180,34	3	1	-18	4	149,13	120,98
3	5	2	4	215,06	210,72	3	1	-19	4	144,20	131,88
3	5	3	4	32,22	18,02	3	1	-20	4	96,42	102,89
3	5	4	4	315,75	319,44	3	3	-1	4	241,49	211,91
3	5	5	4	282,02	285,66	3	3	-2	4	258,28	238,12
3	5	6	4	46,23	31,84	3	3	-3	4	289,90	260,14

H	K	L	GRP	FD	FC	H	K	L	GRP	FD	FC
3	3	=4	4	480,26	480,84	4	0	0	5	293,68	226,46
3	3	=5	4	132,28	124,24	6	0	0	5	661,88	648,22
3	3	=6	4	138,76	124,78	8	0	0	5	195,67	187,38
3	3	=7	4	30,31	42,54	10	0	0	5	155,21	156,09
3	3	=8	4	178,27	192,28	12	0	0	5	320,83	368,76
3	3	=9	4	114,27	110,77	2	0	2	5	35,16	6,45
3	3	=10	4	249,70	263,89	4	0	2	5	100,64	77,93
3	3	=11	4	399,32	433,53	6	0	2	5	69,29	43,01
3	3	=13	4	32,54	3,84	8	0	2	5	222,88	218,52
3	3	=14	4	251,20	254,05	0	0	2	5	222,21	225,59
3	3	=15	4	242,24	223,97	12	0	2	5	142,24	122,35
3	3	=16	4	268,21	287,75	0	0	4	5	169,71	131,23
3	3	=17	4	46,51	54,66	2	0	4	5	130,68	92,83
3	3	=18	4	275,08	273,45	4	0	4	5	709,39	694,94
3	3	=19	4	96,01	114,60	6	0	4	5	135,13	85,10
3	3	=20	4	62,32	45,80	8	0	4	5	242,20	215,56
3	3	=1	4	100,82	73,44	10	0	4	5	456,78	497,46
3	3	=2	4	90,36	71,14	0	0	6	5	165,12	123,93
3	3	=3	4	32,07	19,72	2	0	6	5	37,65	23,06
3	3	=4	4	322,28	276,75	4	0	6	5	455,07	418,48
3	3	=5	4	177,50	172,78	6	0	6	5	174,65	144,86
3	3	=6	4	32,58	37,27	8	0	6	5	32,16	6,06
3	3	=7	4	393,73	367,30	10	0	6	5	140,38	147,83
3	3	=8	4	179,29	158,63	0	0	8	5	364,02	312,03
3	3	=9	4	178,70	172,77	2	0	8	5	650,40	643,18
3	3	=10	4	176,93	189,16	4	0	8	5	61,03	70,08
3	3	=11	4	148,69	137,35	6	0	8	5	85,94	82,21
3	3	=12	4	171,32	149,21	8	0	8	5	411,84	426,89
3	3	=13	4	51,04	75,22	10	0	8	5	32,89	14,31
3	3	=14	4	124,09	109,65	12	0	8	5	155,73	199,75
3	3	=15	4	229,09	226,39	0	0	10	5	147,54	115,29
3	3	=16	4	136,69	140,18	2	0	10	5	204,28	163,26
3	3	=17	4	35,02	60,79	4	0	10	5	202,04	179,72
3	3	=18	4	141,21	166,09	6	0	10	5	62,68	59,34
3	3	=19	4	267,36	284,17	8	0	10	5	127,54	108,46
3	7	=1	4	140,67	122,34	10	0	10	5	339,69	361,81
3	7	=2	4	156,86	146,43	0	0	12	5	563,46	576,90
3	7	=3	4	132,37	126,44	2	0	12	5	28,58	7,95
3	7	=4	4	43,74	38,04	4	0	12	5	373,03	390,05
3	7	=5	4	215,97	192,88	6	0	12	5	361,04	361,19
3	7	=6	4	42,44	15,00	8	0	12	5	33,14	5,89
3	7	=7	4	230,74	234,77	10	0	12	5	165,04	196,98
3	7	=8	4	200,78	171,05	0	0	14	5	377,24	348,83
3	7	=9	4	138,97	164,25	2	0	14	5	96,84	92,89
3	7	=10	4	44,81	48,26	4	0	14	5	199,56	206,76
3	7	=11	4	68,54	35,90	6	0	14	5	286,53	287,90
3	7	=12	4	211,84	231,38	8	0	14	5	93,05	110,23
3	7	=13	4	106,55	106,97	10	0	14	5	28,23	1,25
3	7	=14	4	188,85	175,04	2	0	16	5	177,45	190,87
3	7	=15	4	112,86	99,99	4	0	16	5	457,22	486,09
3	9	=1	4	110,62	145,00	6	0	16	5	33,43	2,13
3	9	=2	4	28,29	17,96	8	0	16	5	254,57	282,63
3	9	=3	4	151,98	160,63	0	0	18	5	153,25	134,23
3	9	=4	4	147,48	120,98	2	0	18	5	106,49	119,48
3	9	=5	4	141,39	154,09	4	0	18	5	178,69	190,55
3	9	=6	4	62,17	77,01	6	0	18	5	126,73	124,95
3	9	=7	4	133,64	192,59	8	0	18	5	209,09	225,23
3	9	=8	4	154,08	147,93	0	0	20	5	170,99	194,25
3	9	=9	4	159,33	205,12	2	0	20	5	144,22	129,57
2	0	0	5	245,54	185,68	4	0	20	5	33,00	3,30

Fortsetzung von Tabelle 71

H	K	L	GRP	FO	FC
6	0	20	5	148.35	176.44
0	0	22	5	222.78	246.20
2	0	22	5	163.68	193.00
4	0	22	5	154.72	175.34
2	0	-2	5	191.97	154.74
4	0	-2	5	126.91	100.72
6	0	-2	5	458.09	403.87
8	0	-2	5	139.77	109.65
10	0	-2	5	168.57	180.38
12	0	-2	5	90.99	111.86
4	0	-4	5	33.42	10.80
6	0	-4	5	97.13	72.09
8	0	-4	5	504.68	520.14
10	0	-4	5	33.04	34.76
2	0	-6	5	385.51	331.49
4	0	-6	5	60.21	24.27
6	0	-6	5	207.31	175.81
8	0	-6	5	188.92	162.12
10	0	-6	5	33.05	29.41
2	0	-8	5	162.74	119.22
4	0	-8	5	755.76	700.47
6	0	-8	5	244.17	222.79
8	0	-8	5	123.24	100.46
10	0	-8	5	405.08	461.03
2	0	-10	5	95.15	57.37
4	0	-10	5	313.80	305.74
6	0	-10	5	116.66	87.59
8	0	-10	5	72.18	48.30
10	0	-10	5	313.65	331.04
2	0	-12	5	138.83	130.78
4	0	-12	5	41.36	31.44
6	0	-12	5	462.95	488.17
8	0	-12	5	73.33	97.53
10	0	-12	5	139.57	149.51
2	0	-14	5	341.63	322.22
4	0	-14	5	97.94	68.02
6	0	-14	5	408.94	419.25
8	0	-14	5	33.23	77.85
10	0	-14	5	164.81	186.18
2	0	-16	5	285.49	310.63
4	0	-16	5	236.84	250.71
6	0	-16	5	105.25	109.95
8	0	-16	5	235.69	263.48
10	0	-16	5	30.72	64.39
2	0	-18	5	279.90	325.96
4	0	-18	5	33.70	70.37
6	0	-18	5	111.93	81.10
8	0	-18	5	134.18	154.53
10	0	-18	5	137.38	170.90
2	0	-20	5	96.73	103.58
4	0	-20	5	322.60	340.64
6	0	-20	5	114.50	138.59
8	0	-20	5	120.83	152.47
2	0	-22	5	33.27	15.81
4	0	-22	5	168.03	199.16

Tabelle 72 Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren von KSbS_2

H	K	L	PO	PC	H	K	L	PO	PC	H	K	L	PO	PC
4	0	0	175	200	1	11	0	70	-68	4	4	1	45	-48
6	0	0	127	132	3	11	0	47	-50	6	4	1	25	-27
8	0	0	53	54	5	11	0	58	-58	8	4	1	46	-50
10	0	0	71	82	7	11	0	34	-33	10	4	1	3	3
12	0	0	14	18	9	11	0	31	-30	12	4	1	19	-21
5	1	0	119	-122	11	11	0	19	-20	13	5	1	14	17
7	1	0	15	-12	13	11	0	8	-10	15	5	1	19	19
9	1	0	40	-43	0	12	0	44	44	17	5	1	15	13
11	1	0	17	-21	2	12	0	15	15	19	5	1	73	61
6	2	0	38	36	4	12	0	26	28	21	5	1	21	15
8	2	0	4	4	6	12	0	22	22	23	5	1	107	85
10	2	0	25	28	8	12	0	8	8	77	5	1	77	60
7	3	0	3	-2	10	12	0	15	16	44	5	1	44	43
9	3	0	9	-9	1	13	0	10	-11	67	5	1	67	81
11	3	0	5	-5	3	13	0	5	4	10	5	1	10	10
4	4	0	115	-111	5	13	0	16	-16	14	5	1	45	45
6	4	0	85	-80	7	13	0	6	4	14	5	1	14	15
8	4	0	47	-45	9	13	0	5	-6	15	5	1	10	10
10	4	0	42	-44	0	14	0	8	9	12	5	1	12	14
12	4	0	17	-19	2	14	0	9	-10	11	6	1	11	11
1	5	0	131	125	8	14	0	5	-5	12	6	1	32	29
3	5	0	56	65	10	14	0	4	4	33	6	1	33	28
5	5	0	111	107	1	15	0	20	23	55	6	1	55	43
7	5	0	33	31	3	15	0	23	27	53	6	1	53	62
9	5	0	43	43	5	15	0	14	15	65	6	1	65	50
11	5	0	24	25	7	15	0	18	19	86	6	1	86	80
13	5	0	7	8	9	15	0	9	10	40	6	1	40	47
0	6	0	149	-141	-13	1	1	7	10	48	6	1	48	50
2	6	0	48	-43	-11	1	1	9	10	41	6	1	41	37
4	6	0	88	-84	-9	1	1	7	7	20	6	1	20	20
6	6	0	66	-59	-7	1	1	54	48	22	6	1	22	22
8	6	0	18	-16	-5	1	1	9	9	8	6	1	8	8
10	6	0	43	-42	5	1	1	4	4	12	7	1	12	-15
12	6	0	5	-3	7	1	1	31	32	20	7	1	20	-20
5	7	0	101	95	9	1	1	6	7	31	7	1	31	-28
7	7	0	24	21	13	1	1	6	7	58	7	1	58	-48
9	7	0	44	42	-12	2	1	47	-54	62	7	1	62	-50
11	7	0	23	24	-10	2	1	35	-34	92	7	1	92	-74
13	7	0	6	8	-8	2	1	111	-105	84	7	1	84	-73
0	8	0	24	-19	-6	2	1	133	-120	64	7	1	64	-66
2	8	0	41	37	4	2	1	95	-123	52	7	1	52	-66
6	8	0	6	5	6	2	1	67	-78	38	7	1	38	-39
8	8	0	22	19	8	2	1	71	-85	37	7	1	37	-35
10	8	0	8	-7	10	2	1	18	-22	22	7	1	22	-22
12	8	0	12	11	12	2	1	29	-36	13	7	1	13	-12
1	9	0	36	-33	-13	3	1	21	26	9	7	1	9	-10
3	9	0	43	-43	-11	3	1	28	29	21	8	1	21	22
5	9	0	19	-16	-9	3	1	26	24	14	8	1	14	13
7	9	0	30	-28	-7	3	1	121	108	50	8	1	50	43
9	9	0	12	-11	-5	3	1	46	37	55	8	1	55	45
11	9	0	10	-10	3	3	1	108	152	47	8	1	58	47
13	9	0	7	-8	5	3	1	18	23	88	8	1	104	88
0	10	0	48	43	7	3	1	62	76	44	8	1	48	44
2	10	0	38	39	9	3	1	19	23	76	8	1	65	76
4	10	0	30	33	11	3	1	11	13	45	8	1	42	45
6	10	0	29	27	13	3	1	17	20	29	8	1	30	29
8	10	0	19	18	-12	4	1	30	-33	34	8	1	37	34
10	10	0	15	13	-10	4	1	3	-1	8	8	1	8	8
12	10	0	8	8	-8	4	1	68	-58	14	8	1	14	14
					-6	4	1	66	-53	18	9	1	18	-22
					-4	4	1	57	-42	26	9	1	26	-27
					2	4	1	76	-118	31	9	1	31	-29

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-7	9	1	80	-70	-6	14	1	20	-20	-10	4	2	61	55
-5	9	1	49	-40	-4	14	1	23	-23	-8	4	2	72	60
-3	9	1	109	-54	-2	14	1	30	-30	-6	4	2	109	88
-1	9	1	86	-77	0	14	1	21	-23	-4	4	2	152	127
1	9	1	63	-64	2	14	1	22	-27	-2	4	2	128	108
3	9	1	69	-50	4	14	1	19	-21	0	4	2	116	143
5	9	1	32	-32	6	14	1	15	-15	2	4	2	75	93
7	9	1	55	-53	8	14	1	14	-14	4	4	2	70	77
9	9	1	27	-25	10	14	1	5	-7	6	4	2	57	62
11	9	1	16	-16	-11	15	1	3	4	8	4	2	28	30
13	9	1	14	-16	-9	15	1	5	5	10	4	2	28	30
-12	10	1	12	12	-7	15	1	12	13	12	4	2	12	13
-10	10	1	7	-6	-5	15	1	5	5	-13	5	2	14	-16
-8	10	1	20	19	-3	15	1	16	16	-11	5	2	28	-28
-6	10	1	12	11	-1	15	1	11	12	-9	5	2	71	-63
-4	10	1	5	2	1	15	1	7	9	-7	5	2	43	-27
-2	10	1	47	42	3	15	1	13	16	-5	5	2	137	-118
0	10	1	10	-10	5	15	1	4	4	-3	5	2	83	-80
2	10	1	29	34	7	15	1	10	10	-1	5	2	110	-101
4	10	1	7	8	-12	0	2	19	-24	1	5	2	87	-117
8	10	1	18	17	-10	0	2	91	-101	3	5	2	40	-43
10	10	1	7	-6	-8	0	2	82	-83	5	5	2	77	-78
12	10	1	6	8	-6	0	2	108	-127	7	5	2	24	-24
-13	11	1	3	0	2	0	2	136	-129	9	5	2	25	-24
-11	11	1	3	3	4	0	2	127	-124	11	5	2	18	-19
-9	11	1	11	11	6	0	2	105	-105	13	5	2	4	-3
-7	11	1	7	-7	8	0	2	28	-29	-12	6	2	+	4
-5	11	1	27	23	10	0	2	47	-55	-10	6	2	56	52
-3	11	1	5	-3	12	0	2	10	-13	-8	6	2	37	21
-1	11	1	13	12	-13	1	2	8	10	-6	6	2	70	56
1	11	1	16	17	-11	1	2	19	21	-4	6	2	127	105
3	11	1	6	-7	-9	1	2	68	66	-2	6	2	44	26
5	11	1	20	21	-7	1	2	15	15	0	6	2	113	124
7	11	1	5	-4	-5	1	2	147	135	2	6	2	32	43
9	11	1	7	6	3	1	2	19	18	4	6	2	52	51
11	11	1	4	4	5	1	2	56	87	6	6	2	54	50
-10	12	1	11	-11	7	1	2	10	10	8	6	2	5	5
-8	12	1	7	-7	9	1	2	18	21	10	6	2	29	28
-6	12	1	14	-13	11	1	2	13	17	12	6	2	3	2
-4	12	1	23	-21	13	1	2	3	-2	-13	7	2	12	-15
-2	12	1	10	-9	-10	2	2	35	-34	-11	7	2	25	-24
0	12	1	26	-27	-8	2	2	17	-15	-9	7	2	65	-58
2	12	1	8	-9	-6	2	2	41	-32	-7	7	2	27	-22
4	12	1	14	-15	-4	2	2	98	-74	-5	7	2	102	-101
6	12	1	12	-12	2	2	2	16	-18	-3	7	2	70	-55
8	12	1	5	-3	4	2	2	29	-31	-1	7	2	87	-77
10	12	1	9	-8	6	2	2	30	-32	1	7	2	55	-96
-11	13	1	14	15	8	2	2	3	2	3	7	2	25	-27
-9	13	1	22	23	10	2	2	16	-19	5	7	2	76	-73
-7	13	1	30	28	-13	3	2	3	3	7	7	2	20	-19
-5	13	1	40	37	-11	3	2	4	4	9	7	2	26	-24
-3	13	1	43	40	-9	3	2	13	10	11	7	2	20	-19
-1	13	1	43	43	-7	3	2	3	1	13	7	2	3	-3
1	13	1	37	42	-5	3	2	25	18	-12	8	2	15	-15
3	13	1	30	36	-3	3	2	15	9	-10	8	2	8	7
5	13	1	30	32	1	3	2	16	19	-8	8	2	20	-16
7	13	1	24	22	3	3	2	3	3	-6	8	2	16	-13
9	13	1	18	18	5	3	2	12	14	-4	8	2	23	8
11	13	1	10	11	7	3	2	4	3	-2	8	2	48	-40
-12	14	1	7	-9	9	3	2	5	6	0	8	2	17	16
-10	14	1	8	-10	11	3	2	4	5	2	8	2	22	-26
-8	14	1	17	-18	-12	4	2	24	25	4	8	2	8	-7

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
6	8	2	4	2	8	4	3	35	35	-4	14	2	5	-5
8	8	2	19	-17	12	4	3	10	11	-2	14	2	10	11
10	8	2	7	5	-12	5	3	15	-17	0	14	2	8	-8
12	8	2	7	-7	-11	5	3	30	-28	2	14	2	5	7
-13	9	2	8	10	-9	5	3	11	-10	8	14	2	4	4
-11	9	2	15	15	-7	5	3	83	-66	-11	15	2	8	-11
-9	9	2	14	12	-5	5	3	28	-20	-9	15	2	11	-11
-7	9	2	39	34	-3	5	3	85	-66	-7	15	2	21	-22
-5	9	2	24	19	-1	5	3	65	-60	-5	15	2	17	-17
-3	9	2	48	41	1	5	3	18	-22	-3	15	2	25	-26
-1	9	2	39	35	3	5	3	62	-63	-1	15	2	20	-23
1	9	2	25	25	5	5	3	7	-7	1	15	2	15	-19
3	9	2	37	37	7	5	3	28	-28	3	15	2	21	-23
5	9	2	12	11	9	5	3	13	-13	5	15	2	12	-12
7	9	2	21	20	11	5	3	5	-4	7	15	2	14	-14
9	9	2	10	8	13	5	3	8	-9	-13	1	3	9	-11
11	9	2	5	5	-12	6	3	14	-14	-11	1	3	18	-19
-12	10	2	11	-11	-10	6	3	37	-32	-9	1	3	7	-7
-10	10	2	18	-18	-8	6	3	41	-33	-7	1	3	65	-55
-8	10	2	26	-23	-6	6	3	54	-42	-5	1	3	19	-15
-6	10	2	35	-31	-4	6	3	79	-62	1	1	3	15	-14
-4	10	2	44	-37	-2	6	3	57	-42	3	1	3	51	-49
-2	10	2	42	-38	0	6	3	58	-62	7	1	3	16	-16
0	10	2	39	-39	2	6	3	34	-37	9	1	3	6	-6
2	10	2	27	-33	4	6	3	35	-33	13	1	3	5	-5
4	10	2	24	-25	6	6	3	30	-28	-12	2	3	62	67
6	10	2	22	-20	8	6	3	13	-12	-10	2	3	48	47
8	10	2	13	-12	10	6	3	15	-14	-8	2	3	115	107
10	10	2	9	-8	12	6	3	5	-5	-6	2	3	158	143
12	10	2	6	-5	-13	7	3	16	18	-4	2	3	138	115
-13	11	2	13	15	-11	7	3	28	27	-2	2	3	166	229
-11	11	2	23	25	-9	7	3	36	32	0	2	3	70	106
-9	11	2	41	39	-7	7	3	66	54	2	2	3	101	139
-7	11	2	40	37	-5	7	3	64	52	4	2	3	80	93
-5	11	2	72	63	-3	7	3	80	66	6	2	3	38	42
-3	11	2	62	55	-1	7	3	69	65	8	2	3	48	58
-1	11	2	62	60	1	7	3	39	48	10	2	3	13	14
1	11	2	56	63	3	7	3	48	48	12	2	3	17	20
3	11	2	35	40	5	7	3	29	27	-13	3	3	24	-28
5	11	2	46	45	7	7	3	24	22	-11	3	3	49	-47
7	11	2	27	25	9	7	3	16	15	-9	3	3	25	-23
9	11	2	21	19	11	7	3	7	7	-7	3	3	140	-123
11	11	2	14	14	-12	8	3	28	-29	-5	3	3	63	-48
-10	12	2	18	-20	-10	8	3	21	-19	-3	3	3	148	-130
-8	12	2	12	-13	-8	8	3	52	-44	-1	3	3	99	-119
-6	12	2	23	-20	-6	8	3	67	-55	1	3	3	40	-47
-4	12	2	38	-34	-4	8	3	49	-41	3	3	3	88	-112
-2	12	2	13	-13	-2	8	3	61	-81	5	3	3	12	-13
0	12	2	37	-39	0	8	3	35	-37	7	3	3	38	-42
2	12	2	13	-16	2	8	3	44	-52	9	3	3	18	-19
4	12	2	18	-19	4	8	3	39	-37	11	3	3	3	-3
6	12	2	20	-19	6	8	3	18	-15	13	3	3	12	-13
8	12	2	4	-4	8	8	3	26	-23	-12	4	3	41	42
10	12	2	10	-11	10	8	3	6	-4	-10	4	3	9	9
-9	13	2	9	10	12	8	3	7	-7	-8	4	3	66	55
-7	13	2	6	-6	-13	9	3	21	24	-6	4	3	92	73
-5	13	2	17	17	-11	9	3	37	37	-4	4	3	37	28
-1	13	2	5	6	-9	9	3	32	29	-2	4	3	137	130
1	13	2	11	14	-7	9	3	88	77	0	4	3	19	21
3	13	2	6	-6	-5	9	3	54	45	2	4	3	66	73
5	13	2	12	13	-3	9	3	92	80	4	4	3	42	43
-8	14	2	5	4	-1	9	3	78	76	6	4	3	7	7

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-11	15	3	5	-7	1	9	3	37	44	3	9	4	27	-26
-9	15	3	4	-5	3	9	3	67	71	5	9	4	9	-8
-7	15	3	14	-14	5	9	3	26	24	7	9	4	13	-12
-5	15	3	6	-7	7	9	3	37	33	9	9	4	7	-6
-3	15	3	13	-14	9	9	3	21	19	-12	10	4	14	14
-1	15	3	11	-13	11	9	3	9	8	-10	10	4	22	21
1	15	3	4	-6	-12	10	3	14	-16	-8	10	4	30	26
3	15	3	12	-13	-10	10	3	5	3	-6	10	4	35	30
7	15	3	5	-6	-8	10	3	17	-16	-4	10	4	40	34
-12	0	4	24	30	-6	10	3	22	-20	-2	10	4	33	32
-10	0	4	96	102	-4	10	3	5	4	0	10	4	26	29
-8	0	4	102	102	-2	10	3	43	-40	2	10	4	23	24
-6	0	4	113	110	0	10	3	7	6	4	10	4	18	16
-4	0	4	175	213	2	10	3	17	-21	6	10	4	15	13
-2	0	4	107	94	4	10	3	11	-11	8	10	4	8	7
0	0	4	178	179	6	10	3	4	3	10	10	4	6	4
2	0	4	105	92	8	10	3	13	-13	-13	11	4	17	-20
4	0	4	71	63	10	10	3	3	4	-11	11	4	25	-26
6	0	4	75	73	-9	11	3	16	-15	-9	11	4	46	-43
8	0	4	15	15	-7	11	3	8	8	-7	11	4	41	-37
10	0	4	26	32	-5	11	3	24	-21	-5	11	4	64	-56
12	0	4	8	9	-3	11	3	3	-2	-3	11	4	55	-51
-13	1	4	17	-21	-1	11	3	5	-4	-1	11	4	43	-45
-11	1	4	16	-17	1	11	3	17	-19	1	11	4	41	-50
-9	1	4	84	-79	3	11	3	7	7	3	11	4	29	-28
-7	1	4	20	-18	5	11	3	16	-15	5	11	4	34	-30
-5	1	4	130	-111	7	11	3	3	1	7	11	4	20	-18
-3	1	4	59	-68	9	11	3	4	-2	9	11	4	12	-11
-1	1	4	42	-51	11	11	3	4	-4	-12	12	4	4	5
1	1	4	95	-97	-10	12	3	13	13	-10	12	4	19	20
3	1	4	5	-5	-8	12	3	11	10	-8	12	4	18	17
5	1	4	52	-51	-6	12	3	14	12	-6	12	4	17	16
7	1	4	10	-10	-4	12	3	24	23	-4	12	4	37	34
9	1	4	6	-7	-2	12	3	9	7	-2	12	4	10	10
11	1	4	11	-12	0	12	3	19	23	0	12	4	25	29
-10	2	4	36	33	2	12	3	8	8	2	12	4	15	15
-8	2	4	30	25	4	12	3	10	9	4	12	4	11	10
-6	2	4	27	21	6	12	3	11	10	6	12	4	16	14
-4	2	4	89	70	10	12	3	6	5	-13	13	4	3	-2
-2	2	4	5	4	-13	13	3	10	-14	-9	13	4	12	-12
0	2	4	43	58	-11	13	3	17	-19	-7	13	4	6	5
4	2	4	12	12	-9	13	3	26	-26	-5	13	4	14	-13
6	2	4	22	24	-7	13	3	32	-31	-3	13	4	4	-3
10	2	4	9	10	-5	13	3	40	-38	1	13	4	11	-13
-13	3	4	4	-4	-3	13	3	39	-38	3	13	4	5	5
-9	3	4	12	-10	-1	13	3	36	-38	5	13	4	8	-8
-5	3	4	18	-13	1	13	3	28	-35	-12	14	4	5	-5
-3	3	4	11	-7	3	13	3	27	-28	-6	14	4	6	-5
-1	3	4	6	-6	5	13	3	25	-24	-4	14	4	5	6
1	3	4	13	-13	7	13	3	17	-15	-2	14	4	9	-10
3	3	4	4	-1	9	13	3	11	-12	0	14	4	5	5
5	3	4	9	-10	-12	14	3	9	12	-11	15	4	10	13
7	3	4	3	-3	-10	14	3	11	12	-9	15	4	11	12
9	3	4	5	-4	-8	14	3	18	19	-7	15	4	20	22
11	3	4	4	-3	-6	14	3	23	23	-5	15	4	15	16
-12	4	4	29	-30	-4	14	3	21	21	-3	15	4	19	21
-10	4	4	65	-58	-2	14	3	26	28	-1	15	4	17	21
-8	4	4	80	-67	0	14	3	16	20	1	15	4	12	14
-6	4	4	76	-78	2	14	3	18	21	3	15	4	17	17
-4	4	4	133	-111	4	14	3	17	17	5	15	4	9	8
-2	4	4	64	-79	6	14	3	12	10	-13	1	5	13	10
0	4	4	66	-95	8	14	3	10	10	-11	1	5	27	26

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	4	4	60	-64	-9	1	5	5	6	2	6	5	28	25
4	4	4	44	-45	-7	1	5	61	50	4	6	5	23	19
6	4	4	40	-41	-5	1	5	24	20	6	6	5	21	18
8	4	4	18	-18	-3	1	5	31	33	8	6	5	8	7
10	4	4	17	-17	-1	1	5	40	41	10	6	5	9	8
12	4	4	8	-8	1	1	5	5	4	-13	7	5	19	-20
-13	5	4	23	25	3	1	5	32	30	-11	7	5	33	-30
-11	5	4	30	28	7	1	5	6	6	-9	7	5	37	-32
-9	5	4	84	73	9	1	5	4	5	-7	7	5	60	-49
-7	5	4	46	39	-12	2	5	67	-70	-5	7	5	57	-46
-5	5	4	123	101	-10	2	5	60	-56	-3	7	5	54	-48
-3	5	4	69	77	-8	2	5	101	-88	-1	7	5	44	-48
-1	5	4	59	63	-6	2	5	152	-132	1	7	5	29	-30
1	5	4	76	88	-4	2	5	86	-77	3	7	5	34	-30
3	5	4	24	23	-2	2	5	87	-150	5	7	5	19	-17
5	5	4	49	47	0	2	5	55	-70	7	7	5	13	-12
7	5	4	18	17	2	2	5	68	-74	9	7	5	10	-9
9	5	4	11	11	4	2	5	60	-63	-12	8	5	32	31
11	5	4	12	12	6	2	5	18	-20	-10	8	5	27	25
-12	6	4	7	-8	8	2	5	31	-34	-8	8	5	45	38
-10	6	4	60	-52	10	2	5	8	-8	-6	8	5	68	55
-8	6	4	55	-45	-13	3	5	23	26	-4	8	5	35	30
-6	6	4	54	-42	-11	3	5	65	60	-2	8	5	62	60
-4	6	4	121	-101	-9	3	5	21	20	0	8	5	25	28
-2	6	4	30	-26	-7	3	5	133	109	2	8	5	31	29
0	6	4	70	-85	-5	3	5	67	51	4	8	5	31	26
2	6	4	37	-36	-3	3	5	62	79	6	8	5	11	7
4	6	4	26	-24	-1	3	5	67	93	8	8	5	16	13
6	6	4	40	-36	1	3	5	17	18	10	8	5	3	3
10	6	4	17	-15	3	3	5	61	69	-13	9	5	22	-23
-13	7	4	20	22	5	3	5	9	9	-11	9	5	44	-42
-11	7	4	22	21	7	3	5	19	19	-9	9	5	29	-26
-9	7	4	76	66	9	3	5	14	14	-7	9	5	82	-69
-7	7	4	27	23	-12	4	5	46	-44	-5	9	5	51	-43
-5	7	4	104	85	-10	4	5	21	-19	-3	9	5	61	-55
-3	7	4	69	57	-8	4	5	52	-41	-1	9	5	57	-62
-1	7	4	48	47	-6	4	5	75	-76	1	9	5	25	-26
1	7	4	64	78	-4	4	5	18	-14	3	9	5	51	-47
3	7	4	16	15	-2	4	5	86	-91	5	9	5	20	-17
5	7	4	52	46	0	4	5	18	-19	7	9	5	20	-17
7	7	4	18	16	2	4	5	37	-35	9	9	5	14	-13
9	7	4	13	12	4	4	5	35	-33	-12	10	5	16	16
11	7	4	14	13	8	4	5	22	-21	-8	10	5	10	10
-12	8	4	17	16	-13	5	5	13	14	-6	10	5	28	24
-10	8	4	7	-4	-11	5	5	36	33	-4	10	5	9	-6
-8	8	4	13	9	-9	5	5	7	7	-2	10	5	30	30
-6	8	4	24	19	-7	5	5	75	58	2	10	5	10	9
-4	8	4	16	-13	-5	5	5	29	21	4	10	5	12	11
-2	8	4	38	34	-3	5	5	48	39	6	10	5	5	-4
0	8	4	9	-10	-1	5	5	42	49	8	10	5	9	8
2	8	4	14	14	1	5	5	8	8	-13	11	5	5	4
4	8	4	12	11	3	5	5	45	41	-9	11	5	18	16
6	8	4	5	-4	5	5	5	7	6	-7	11	5	8	-6
8	8	4	14	12	7	5	5	16	14	-5	11	5	17	15
-13	9	4	10	-10	9	5	5	10	10	-3	11	5	6	6
-11	9	4	19	-19	-12	6	5	16	15	-1	11	5	6	-1
-9	9	4	14	-12	-10	6	5	36	30	1	11	5	14	16
-7	9	4	40	-34	-8	6	5	42	34	3	11	5	5	-5
-5	9	4	24	-20	-6	6	5	43	33	5	11	5	10	8
-3	9	4	36	-32	-4	6	5	63	51	-12	12	5	4	-4
-1	9	4	30	-31	-2	6	5	32	29	-10	12	5	13	-12
1	9	4	13	-16	0	6	5	34	41	-8	12	5	13	-12

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-6	12	5	11	-9	-2	2	6	3	-3	-2	8	6	23	-23
-4	12	5	22	-20	0	2	6	28	-30	0	8	6	4	3
-2	12	5	6	-6	2	2	6	16	-15	2	8	6	7	-5
0	12	5	13	-15	6	2	6	14	-15	4	8	6	12	-10
2	12	5	7	-7	10	2	6	5	-5	6	8	6	5	4
4	12	5	6	-5	-9	3	6	10	8	8	8	6	8	-7
6	12	5	9	-7	-5	3	6	10	7	-13	9	6	10	10
-13	13	5	12	15	-3	3	6	6	5	-11	9	6	20	20
-11	13	5	18	20	-1	3	6	5	2	-9	9	6	13	11
-9	13	5	26	26	1	3	6	8	9	-7	9	6	34	28
-7	13	5	30	28	5	3	6	6	6	-5	9	6	20	18
-5	13	5	33	33	-12	4	6	33	31	-3	9	6	22	21
-3	13	5	30	31	-10	4	6	58	51	-1	9	6	20	23
-1	13	5	25	29	-8	4	6	77	61	1	9	6	9	9
1	13	5	24	25	-6	4	6	73	56	3	9	6	19	16
3	13	5	20	19	-4	4	6	93	79	5	9	6	6	5
5	13	5	17	15	-2	4	6	43	51	7	9	6	7	6
7	13	5	10	9	0	4	6	54	55	-12	10	6	15	-15
-12	14	5	10	-13	2	4	6	43	41	-10	10	6	22	-20
-10	14	5	12	-14	4	4	6	25	24	-8	10	6	28	-24
-8	14	5	16	-18	6	4	6	26	24	-6	10	6	28	-25
-6	14	5	22	-22	8	4	6	10	10	-4	10	6	31	-26
-4	14	5	16	-17	10	4	6	9	8	-2	10	6	22	-23
-2	14	5	19	-22	-13	5	6	31	-32	0	10	6	17	-18
0	14	5	13	-16	-11	5	6	25	-24	2	10	6	18	-16
2	14	5	14	-13	-9	5	6	82	-68	4	10	6	12	-9
4	14	5	12	-12	-7	5	6	44	-25	6	10	6	9	-7
6	14	5	5	-6	-5	5	6	86	-69	8	10	6	5	-4
-11	15	5	6	8	-3	5	6	65	-61	-13	11	6	20	22
-9	15	5	4	4	-1	5	6	26	-32	-11	11	6	23	24
-7	15	5	12	13	1	5	6	60	-56	-9	11	6	44	40
-5	15	5	7	7	3	5	6	14	-13	-7	11	6	37	33
-3	15	5	8	9	5	5	6	27	-24	-5	11	6	47	42
-1	15	5	9	12	7	5	6	14	-12	-3	11	6	41	40
1	15	5	3	3	9	5	6	4	-4	-1	11	6	26	29
3	15	5	9	9	-12	6	6	14	13	1	11	6	34	34
5	15	5	4	2	-10	6	6	50	43	3	11	6	21	18
-12	0	6	29	-35	-8	6	6	61	49	5	11	6	20	17
-10	0	6	82	-85	-6	6	6	33	25	7	11	6	13	11
-8	0	6	75	-100	-4	6	6	93	78	-12	12	6	5	-7
-6	0	6	75	-70	-2	6	6	17	17	-10	12	6	17	-17
-2	0	6	70	-57	0	6	6	46	47	-8	12	6	20	-19
0	0	6	115	-97	2	6	6	33	28	-6	12	6	11	-11
2	0	6	73	-62	4	6	6	10	8	-4	12	6	28	-28
4	0	6	31	-28	6	6	6	27	22	-2	12	6	7	-8
6	0	6	44	-44	10	6	6	8	7	0	12	6	16	-17
8	0	6	7	-7	-13	7	6	26	-28	2	12	6	14	-12
10	0	6	13	-15	-11	7	6	16	-16	4	12	6	5	-4
-13	1	6	27	30	-9	7	6	72	-60	6	12	6	10	-9
-11	1	6	10	12	-7	7	6	25	-21	-13	13	6	4	4
-9	1	6	84	75	-5	7	6	72	-58	-11	13	6	3	-2
-7	1	6	22	19	-3	7	6	54	-49	-9	13	6	12	12
-5	1	6	74	72	-1	7	6	20	-23	-7	13	6	5	-3
-3	1	6	37	58	1	7	6	55	-53	-5	13	6	9	8
-1	1	6	20	19	3	7	6	11	-9	-3	13	6	5	6
1	1	6	68	62	5	7	6	29	-25	1	13	6	10	10
5	1	6	25	24	7	7	6	14	-11	3	13	6	4	-3
7	1	6	8	8	9	7	6	5	-4	5	13	6	4	4
-10	2	6	30	-26	-12	8	6	15	-13	-12	14	6	4	4
-8	2	6	37	-29	-8	8	6	5	-2	-8	14	6	4	0
-6	2	6	11	-9	-6	8	6	28	-20	-6	14	6	6	6
-4	2	6	57	-53	-4	8	6	15	12	-4	14	6	5	-5

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-2	14	6	7	7	3	5	7	25	-23	-3	11	7	7	-7
0	14	6	3	-2	5	5	7	6	-5	1	11	7	12	-11
-11	15	6	10	-13	7	5	7	7	-6	3	11	7	3	3
-9	15	6	10	-11	9	5	7	7	-6	5	11	7	5	-4
-7	15	6	17	-18	-12	6	7	15	-15	-12	12	7	4	5
-5	15	6	13	-14	-10	6	7	29	-24	-10	12	7	11	10
-3	15	6	12	-15	-8	6	7	35	-29	-8	12	7	13	12
-1	15	6	13	-16	-6	6	7	27	-22	-6	12	7	8	6
1	15	6	9	-9	-4	6	7	40	-25	-4	12	7	15	15
3	15	6	11	-11	-2	6	7	16	-18	-2	12	7	4	4
-13	1	7	7	-8	0	6	7	26	-23	0	12	7	10	9
-11	1	7	30	-27	2	6	7	10	-16	2	12	7	7	5
-9	1	7	5	-5	4	6	7	12	-9	4	12	7	4	2
-7	1	7	44	-35	6	6	7	12	-10	-13	13	7	10	-15
-5	1	7	18	-19	8	6	7	4	-3	-11	13	7	17	-18
-3	1	7	12	-15	-13	7	7	18	19	-9	13	7	22	-22
-1	1	7	31	-28	-11	7	7	32	29	-7	13	7	22	-23
1	1	7	4	1	-9	7	7	32	27	-5	13	7	25	-24
3	1	7	16	-15	-7	7	7	44	37	-3	13	7	19	-22
5	1	7	3	-2	-5	7	7	40	34	-1	13	7	18	-19
7	1	7	3	-1	-3	7	7	29	29	1	13	7	17	-16
9	1	7	4	-3	-1	7	7	27	20	3	13	7	12	-11
-12	2	7	61	61	1	7	7	26	17	-12	14	7	8	12
-10	2	7	62	56	3	7	7	20	16	-10	14	7	11	13
-8	2	7	69	59	5	7	7	12	10	-8	14	7	13	14
-6	2	7	110	101	7	7	7	6	5	-6	14	7	16	18
-4	2	7	40	45	-12	8	7	29	-28	-4	14	7	11	13
-2	2	7	64	87	-10	8	7	31	-26	-2	14	7	12	15
0	2	7	42	45	-8	8	7	32	-27	0	14	7	11	11
2	2	7	34	34	-6	8	7	53	-45	2	14	7	7	7
4	2	7	37	38	-4	8	7	22	-20	-11	15	7	6	-9
6	2	7	9	9	-2	8	7	34	-37	-9	15	7	4	-4
8	2	7	17	17	0	8	7	22	-20	-7	15	7	8	-10
-13	3	7	19	-20	2	8	7	17	-14	-5	15	7	6	-7
-11	3	7	66	-60	4	8	7	21	-16	-3	15	7	4	-6
-9	3	7	17	-17	6	8	7	4	-3	-1	15	7	8	-9
-7	3	7	61	-77	8	8	7	7	-6	-12	0	8	28	35
-5	3	7	52	-44	-13	9	7	17	19	-10	0	8	54	58
-3	3	7	32	-37	-11	9	7	42	41	-8	0	8	79	81
-1	3	7	59	-63	-9	9	7	24	22	-6	0	8	34	38
1	3	7	6	-5	-7	9	7	59	51	-4	0	8	107	92
3	3	7	37	-36	-5	9	7	40	36	-2	0	8	43	35
5	3	7	9	-8	-3	9	7	32	32	0	0	8	57	46
7	3	7	7	-6	-1	9	7	38	43	2	0	8	45	38
9	3	7	10	-9	1	9	7	16	14	4	0	8	13	11
-12	4	7	39	37	3	9	7	32	26	6	0	8	22	23
-10	4	7	29	25	5	9	7	14	11	-13	1	8	28	-33
-8	4	7	29	23	7	9	7	9	8	-11	1	8	7	-8
-6	4	7	79	63	-12	10	7	13	-13	-9	1	8	61	-57
-4	4	7	5	5	-10	10	7	6	-6	-7	1	8	19	-18
-2	4	7	43	53	-8	10	7	4	-4	-5	1	8	32	-37
0	4	7	17	16	-6	10	7	25	-22	-3	1	8	41	-42
2	4	7	14	13	-4	10	7	7	6	-1	1	8	5	-4
4	4	7	25	22	-2	10	7	17	-19	1	1	8	39	-34
8	4	7	12	10	2	10	7	3	-2	5	1	8	9	-9
-13	5	7	8	-9	4	10	7	10	-8	7	1	8	7	-6
-11	5	7	36	-32	6	10	7	4	3	-12	2	8	6	6
-9	5	7	5	-5	-13	11	7	6	-6	-10	2	8	17	16
-7	5	7	51	-40	-11	11	7	3	3	-8	2	8	30	27
-5	5	7	23	-20	-9	11	7	16	-13	-6	2	8	3	2
-3	5	7	19	-18	-7	11	7	6	3	-4	2	8	25	33
-1	5	7	33	-35	-5	11	7	9	-8	0	2	8	13	13

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	2	8	12	11	-3	9	8	11	-11	6	2	9	6	-4
6	2	8	9	8	-1	9	8	15	-15	-13	3	9	14	13
-13	3	8	4	-3	1	9	8	5	-4	-11	3	9	49	49
-11	3	8	5	1	3	9	8	11	-9	-9	3	9	13	14
-9	3	8	6	-6	5	9	8	4	-3	-7	3	9	47	45
-7	3	8	7	1	-12	10	8	14	14	-5	3	9	31	33
-5	3	8	4	-4	-10	10	8	17	17	-3	3	9	14	14
-3	3	8	4	-4	-8	10	8	22	19	-1	3	9	37	37
1	3	8	5	-6	-6	10	8	20	18	1	3	9	3	2
5	3	8	3	-3	-4	10	8	18	17	3	3	9	18	16
-12	4	8	28	-28	-2	10	8	13	15	5	3	9	6	6
-10	4	8	41	-38	0	10	8	12	10	-12	4	9	25	-26
-8	4	8	53	-47	2	10	8	11	9	-10	4	9	25	-25
-6	4	8	39	-35	4	10	8	6	5	-8	4	9	10	-10
-4	4	8	47	-49	-13	11	8	17	-21	-6	4	9	45	-43
-2	4	8	29	-31	-11	11	8	18	-20	-4	4	9	3	-3
0	4	8	30	-28	-9	11	8	31	-31	-2	4	9	28	-26
2	4	8	27	-23	-7	11	8	26	-25	0	4	9	15	-12
4	4	8	14	-11	-5	11	8	27	-27	2	4	9	4	-3
6	4	8	14	-12	-3	11	8	25	-28	4	4	9	15	-12
8	4	8	7	-5	-1	11	8	17	-17	-13	5	9	3	5
-13	5	8	32	33	1	11	8	22	-19	-11	5	9	27	25
-11	5	8	19	19	3	11	8	12	-10	-9	5	9	4	4
-9	5	8	58	52	-12	12	8	5	8	-7	5	9	25	23
-7	5	8	32	29	-10	12	8	11	12	-5	5	9	16	16
-5	5	8	41	39	-8	12	8	17	17	-3	5	9	6	7
-3	5	8	36	42	-6	12	8	7	7	-1	5	9	24	21
-1	5	8	15	14	-4	12	8	17	19	3	5	9	13	10
1	5	8	37	31	-2	12	8	5	7	5	5	9	5	4
3	5	8	10	8	0	12	8	8	9	-12	6	9	12	13
5	5	8	12	10	2	12	8	8	8	-10	6	9	17	16
7	5	8	9	7	-13	13	8	4	-5	-8	6	9	23	21
-12	6	8	16	-16	-9	13	8	8	-9	-6	6	9	14	13
-10	6	8	33	-29	-5	13	8	3	-4	-4	6	9	20	21
-8	6	8	49	-44	-3	13	8	5	-6	-2	6	9	11	11
-6	6	8	14	-13	-1	13	8	3	3	0	6	9	15	12
-4	6	8	51	-50	1	13	8	6	-6	2	6	9	12	9
-2	6	8	12	-13	-6	14	8	4	-6	4	6	9	6	4
0	6	8	26	-22	-2	14	8	4	-4	6	6	9	6	5
2	6	8	24	-19	-11	15	8	6	12	-13	7	9	13	-16
6	6	8	15	-12	-9	15	8	6	8	-11	7	9	23	-23
-13	7	8	27	28	-7	15	8	10	13	-9	7	9	22	-20
-11	7	8	10	11	-5	15	8	8	11	-7	7	9	26	-24
-9	7	8	52	46	-3	15	8	8	9	-5	7	9	24	-23
-7	7	8	21	19	-1	15	8	8	10	-3	7	9	15	-16
-5	7	8	34	32	-11	1	9	21	23	-1	7	9	19	-17
-3	7	8	34	36	-9	1	9	4	5	1	7	9	12	-9
-1	7	8	10	9	-7	1	9	20	20	3	7	9	9	-8
1	7	8	36	30	-5	1	9	10	15	5	7	9	7	-5
3	7	8	8	6	-3	1	9	10	5	-12	8	9	21	22
5	7	8	13	11	-1	1	9	22	16	-10	8	9	24	23
7	7	8	9	7	3	1	9	7	6	-8	8	9	18	17
-12	8	8	12	8	5	1	9	3	2	-6	8	9	33	30
-6	8	8	20	16	-12	2	9	40	-44	-4	8	9	13	13
-4	8	8	10	-9	-10	2	9	45	-47	-2	8	9	19	19
-2	8	8	12	12	-8	2	9	33	-34	0	8	9	16	13
4	8	8	9	7	-6	2	9	61	-66	2	8	9	8	5
-13	9	8	7	-8	-4	2	9	19	-25	4	8	9	12	9
-11	9	8	18	-17	-2	2	9	40	-44	-13	9	9	10	-14
-9	9	8	10	-9	0	2	9	28	-28	-11	9	9	31	-32
-7	9	8	23	-20	2	2	9	14	-14	-9	9	9	17	-17
-5	9	8	15	-14	4	2	9	21	-20	-7	9	9	33	-31

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-5	9	9	26	-26	-3	3	10	4	3	-10	12	10	5	-7
-3	9	9	14	-16	-12	4	10	16	22	-8	12	10	10	-13
-1	9	9	28	-26	-10	4	10	20	24	-6	12	10	3	-4
1	9	9	9	-7	-8	4	10	31	31	-4	12	10	8	-11
3	9	9	15	-12	-6	4	10	20	20	-2	12	10	4	-5
-12	10	9	7	9	-4	4	10	23	26	-6	14	10	4	4
-10	10	9	7	8	-2	4	10	19	17	-7	1	11	8	-10
-6	10	9	17	16	0	4	10	15	13	-5	1	11	9	-10
-4	10	9	3	-3	2	4	10	14	12	-12	2	11	15	27
-2	10	9	8	9	4	4	10	5	5	-10	2	11	21	34
0	10	9	4	3	-13	5	10	22	-28	-8	2	11	14	17
4	10	9	5	5	-11	5	10	10	-14	-6	2	11	28	37
-9	11	9	9	9	-9	5	10	31	-33	-4	2	11	12	15
-5	11	9	3	3	-7	5	10	22	-21	-2	2	11	20	19
-3	11	9	5	6	-5	5	10	17	-19	0	2	11	16	15
1	11	9	6	6	-3	5	10	27	-26	2	2	11	5	5
-10	12	9	6	-7	-1	5	10	8	-6	-11	3	11	22	-23
-8	12	9	9	-10	1	5	10	19	-15	-9	3	11	9	-12
-6	12	9	5	-4	3	5	10	6	-5	-7	3	11	19	-22
-4	12	9	9	-10	-12	6	10	13	16	-5	3	11	20	-22
-2	12	9	3	-3	-10	6	10	15	16	-3	3	11	4	-4
0	12	9	5	-4	-8	6	10	32	32	-1	3	11	21	-19
2	12	9	4	-3	-6	6	10	6	7	3	3	11	7	-6
-11	13	9	9	14	-4	6	10	25	27	-12	4	11	9	15
-9	13	9	12	17	-2	6	10	12	9	-10	4	11	16	21
-7	13	9	14	16	0	6	10	11	8	-6	4	11	22	25
-5	13	9	14	16	2	6	10	15	11	-4	4	11	4	3
-3	13	9	11	13	-13	7	10	19	-23	-2	4	11	13	11
-1	13	9	10	11	-11	7	10	5	-7	0	4	11	11	8
1	13	9	9	9	-9	7	10	28	-29	-11	5	11	12	-16
-10	14	9	6	-11	-7	7	10	14	-15	-7	5	11	10	-11
-8	14	9	6	-10	-5	7	10	14	-15	-5	5	11	9	-11
-6	14	9	9	-12	-3	7	10	22	-23	-1	5	11	13	-11
-4	14	9	7	-8	-1	7	10	4	-4	-12	6	11	6	-9
-2	14	9	7	-8	1	7	10	18	-15	-10	6	11	6	-9
-7	15	9	4	6	3	7	10	4	-4	-8	6	11	11	-13
-5	15	9	4	6	-10	8	10	5	-5	-6	6	11	6	-7
-12	0	10	21	-31	-8	8	10	4	4	-4	6	11	11	-11
-10	0	10	24	-33	-6	8	10	11	-11	-2	6	11	7	-6
-8	0	10	42	-56	-4	8	10	4	5	0	6	11	7	-5
-6	0	10	20	-20	-2	8	10	6	-5	2	6	11	6	-4
-4	0	10	62	-49	-11	9	10	10	13	-11	7	11	10	16
-2	0	10	27	-22	-9	9	10	6	7	-9	7	11	11	14
0	0	10	23	-19	-7	9	10	11	12	-7	7	11	12	13
2	0	10	25	-21	-5	9	10	9	9	-5	7	11	12	13
4	0	10	4	-4	-3	9	10	6	5	-3	7	11	8	8
-13	1	10	21	29	-1	9	10	10	8	-1	7	11	10	8
-11	1	10	3	6	-12	10	10	10	-12	1	7	11	6	5
-9	1	10	32	36	-10	10	10	11	-12	-10	8	11	13	-18
-7	1	10	15	16	-8	10	10	13	-13	-8	8	11	7	-10
-5	1	10	12	15	-6	10	10	11	-11	-6	8	11	17	-18
-3	1	10	30	27	-4	10	10	10	-10	-4	8	11	7	-8
1	1	10	19	16	-2	10	10	9	-8	-2	8	11	10	-9
5	1	10	3	3	0	10	10	6	-5	0	8	11	9	-7
-12	2	10	6	-8	2	10	10	6	-4	-11	9	11	14	22
-10	2	10	6	-8	-11	11	10	8	14	-9	9	11	8	12
-8	2	10	19	-20	-9	11	10	15	20	-7	9	11	14	16
-6	2	10	3	0	-7	11	10	15	17	-5	9	11	15	17
-4	2	10	15	-17	-5	11	10	13	15	-3	9	11	6	7
-2	2	10	4	-3	-3	11	10	15	16	-1	9	11	14	13
0	2	10	5	-4	-1	11	10	9	9	-6	10	11	8	-10
2	2	10	7	-7	1	11	10	11	9	-3	11	11	4	-4

Fortsetzung von Tabelle 72

H	K	L	FO	FC
-8	12	11	5	7
-4	12	11	4	5
-7	13	11	6	-9
-5	13	11	6	-9
-8	0	12	20	33
-6	0	12	10	10
-4	0	12	26	22
-2	0	12	15	12
0	0	12	7	6
-7	1	12	9	-12
-5	1	12	4	-5
-3	1	12	17	-14
1	1	12	7	-6
-8	2	12	10	12
-4	2	12	7	8
-2	2	12	3	3
-8	4	12	12	-18
-6	4	12	9	-11
-4	4	12	12	-12
-2	4	12	10	-9
0	4	12	6	-5
-9	5	12	11	18
-7	5	12	11	14
-5	5	12	7	8
-3	5	12	15	14
-1	5	12	4	3
-8	6	12	15	-20
-4	6	12	13	-12
-2	6	12	7	-6
-7	7	12	6	11
-5	7	12	5	6
-3	7	12	12	12
-6	8	12	6	6
-7	9	12	5	-6
-5	9	12	5	-5
-6	10	12	5	7
-7	11	12	5	-10
-7	1	13	4	4
-5	1	13	6	6
-1	1	13	5	4
-8	2	13	4	-8
-6	2	13	14	-18
-4	2	13	6	-8
-2	2	13	7	-7
-7	3	13	6	9
-5	3	13	12	13
-6	4	13	10	-12
-2	4	13	4	-3
-5	5	13	5	7
-4	6	13	4	5
-5	7	13	5	-7
-6	8	13	6	9
-8	0	14	11	-17
-6	0	14	5	-5
-4	0	14	8	-9
-7	1	14	5	8

Tabelle 73 Strukturaktoren von $K_3SbS_3 \cdot 3Sb_2O_3$

H	K	L	FO	FC	φ	H	K	L	FO	FC	φ
-2	3	0	177	145	260	-1	11	0	149	138	260
-1	3	0	12	20	180	0	11	0	131	121	260
0	3	0	182	155	260	-11	12	0	109	102	180
-3	4	0	210	177	180	-10	12	0	150	134	260
-1	4	0	130	111	180	-9	12	0	41	25	180
0	4	0	134	109	180	-8	12	0	107	93	260
-4	5	0	167	129	180	-7	12	0	97	86	260
-3	5	0	133	124	260	-6	12	0	115	102	180
-2	5	0	90	72	260	-5	12	0	40	29	180
-1	5	0	229	300	260	-4	12	0	56	53	180
0	5	0	126	119	260	-3	12	0	157	140	260
-5	6	0	160	126	180	-2	12	0	78	69	180
-4	6	0	59	55	260	-1	12	0	21	20	180
-3	6	0	97	89	260	0	12	0	24	22	0
-2	6	0	223	204	180	-12	13	0	128	123	180
-1	6	0	214	188	180	-11	13	0	132	120	260
0	6	0	84	73	0	-10	13	0	81	7	260
-6	7	0	41	25	260	-9	13	0	134	120	180
-5	7	0	145	120	260	-8	13	0	177	162	260
-4	7	0	243	215	180	-7	13	0	126	112	180
-3	7	0	49	55	180	-6	13	0	160	145	260
-2	7	0	281	242	260	-5	13	0	53	51	260
-1	7	0	305	279	180	-4	13	0	16	14	180
0	7	0	172	151	260	-3	13	0	87	77	260
-7	8	0	39	21	180	-2	13	0	42	27	180
-6	8	0	32	21	260	-1	13	0	17	17	180
-5	8	0	77	59	260	0	13	0	67	59	260
-4	8	0	112	103	180	-13	14	0	100	92	260
-3	8	0	211	260	260	-12	14	0	57	60	180
-2	8	0	78	87	180	-11	14	0	126	124	180
-1	8	0	95	80	260	-10	14	0	39	26	180
0	8	0	20	22	180	-9	14	0	15	12	180
-8	9	0	38	23	180	-8	14	0	101	93	180
-7	9	0	124	112	180	-7	14	0	10	8	0
-6	9	0	57	51	0	-6	14	0	35	29	180
-5	9	0	50	30	260	-5	14	0	88	84	180
-4	9	0	157	156	180	-4	14	0	21	13	180
-3	9	0	36	43	180	-3	14	0	94	84	180
-2	9	0	49	55	180	-2	14	0	32	26	260
-1	9	0	15	5	260	-1	14	0	21	18	180
0	9	0	104	93	180	0	14	0	61	59	180
-9	10	0	14	10	260	-14	15	0	64	65	180
-8	10	0	221	226	260	-13	15	0	62	54	260
-7	10	0	108	96	180	-12	15	0	75	67	260
-6	10	0	80	78	180	-11	15	0	40	25	260
-5	10	0	183	156	260	-10	15	0	78	60	260
-4	10	0	49	29	260	-9	15	0	50	48	260
-3	10	0	128	98	260	-8	15	0	45	43	260
-2	10	0	132	112	260	-7	15	0	86	83	180
-1	10	0	23	21	180	-6	15	0	55	54	260
0	10	0	56	46	260	-5	15	0	201	189	260
-10	11	0	118	102	180	-4	15	0	93	91	180
-9	11	0	159	143	180	-3	15	0	160	151	260
-8	11	0	124	114	180	-2	15	0	44	42	180
-7	11	0	70	64	260	-1	15	0	11	2	260
-6	11	0	101	96	180	0	15	0	44	29	260
-4	11	0	46	25	0	-15	16	0	54	55	180
-3	11	0	99	96	180	-14	16	0	16	10	0
-2	11	0	205	154	180	-13	16	0	11	9	180
						-12	16	0	27	22	260
						-11	16	0	25	26	180
						-10	16	0	101	93	180

Fortsetzung Tabelle 73

H	K	L	FO	FC	φ	H	K	L	FO	FC	φ
-9	16	0	62	61	180	0	19	0	70	72	180
-8	16	0	116	109	260	-19	20	0	44	41	260
-7	16	0	69	62	180	-18	20	0	46	45	260
-6	16	0	8	9	180	-17	20	0	12	13	260
-5	16	0	28	29	180	-16	20	0	66	65	260
-4	16	0	72	66	180	-14	20	0	50	49	180
-3	16	0	10	11	180	-13	20	0	156	152	260
-1	16	0	139	120	260	-12	20	0	16	18	180
0	16	0	83	82	180	-10	20	0	90	85	260
-16	17	0	28	20	260	-9	20	0	74	72	180
-15	17	0	106	103	260	-8	20	0	60	53	260
-14	17	0	88	84	180	-7	20	0	32	30	180
-13	17	0	47	41	0	-6	20	0	92	91	260
-12	17	0	95	94	180	-5	20	0	23	23	260
-11	17	0	55	49	260	-4	20	0	11	12	180
-10	17	0	94	91	260	-3	20	0	31	34	260
-9	17	0	46	45	180	-2	20	0	16	15	180
-8	17	0	28	22	260	-1	20	0	30	20	260
-7	17	0	49	52	180	-20	21	0	15	14	260
-6	17	0	59	58	180	-19	21	0	27	26	180
-5	17	0	11	13	180	-18	21	0	40	40	180
-4	17	0	62	57	0	-17	21	0	78	76	180
-3	17	0	14	13	180	-15	21	0	22	19	260
-2	17	0	54	54	180	-14	21	0	26	20	180
-1	17	0	57	55	180	-13	21	0	21	20	180
0	17	0	25	20	260	-12	21	0	32	32	180
-17	18	0	52	50	180	-10	21	0	75	78	180
-16	18	0	12	5	180	-9	21	0	101	100	260
-15	18	0	23	27	180	-8	21	0	11	1	0
-14	18	0	12	9	260	-7	21	0	66	60	180
-13	18	0	61	58	260	-6	21	0	37	26	260
-12	18	0	43	42	180	-5	21	0	54	51	180
-11	18	0	77	75	260	-4	21	0	16	17	260
-10	18	0	31	32	180	-3	21	0	32	30	260
-9	18	0	26	19	0	-2	21	0	18	15	260
-8	18	0	15	12	260	-1	21	0	29	27	260
-7	18	0	72	65	260	0	21	0	20	25	180
-6	18	0	130	123	260	-21	22	0	17	17	180
-5	18	0	29	28	180	-20	22	0	13	3	0
-4	18	0	30	29	180	-19	22	0	24	24	180
-3	18	0	94	88	260	-18	22	0	88	89	260
-2	18	0	55	52	180	-17	22	0	21	27	180
-1	18	0	42	41	260	-16	22	0	33	25	260
0	18	0	109	105	260	-14	22	0	43	47	180
-18	19	0	42	39	180	-12	22	0	34	32	260
-17	19	0	31	27	260	-11	22	0	45	45	260
-16	19	0	28	25	180	-10	22	0	23	22	180
-15	19	0	44	42	180	-9	22	0	60	60	180
-14	19	0	44	42	260	-8	22	0	14	12	0
-13	19	0	48	43	180	-7	22	0	14	13	180
-12	19	0	54	53	180	-6	22	0	62	64	180
-11	19	0	63	63	180	-5	22	0	78	74	260
-10	19	0	28	28	260	-4	22	0	55	54	180
-9	19	0	46	46	180	-3	22	0	45	47	180
-8	19	0	27	20	180	-2	22	0	26	31	180
-7	19	0	31	29	180	-21	23	0	41	45	260
-6	19	0	32	27	180	-20	23	0	41	42	180
-5	19	0	35	36	180	-19	23	0	66	67	260
-4	19	0	49	48	180	-17	23	0	52	54	180
-3	19	0	41	41	260	-16	23	0	34	29	260
-2	19	0	28	20	180	-14	23	0	47	47	260
-1	19	0	51	49	180	-13	23	0	24	19	260

H	K	L	FO	FC	φ	H	K	L	FO	FC	φ
-12	23	0	34	21	180	-3	8	1	47	55	251
-11	23	0	32	20	260	-2	8	1	44	47	171
-8	23	0	103	105	260	-1	8	1	91	85	138
-6	23	0	21	26	260	0	8	1	256	241	324
-5	23	0	24	22	180	-8	9	1	50	60	102
-4	23	0	33	30	0	-7	9	1	152	123	200
-3	23	0	54	57	260	-6	9	1	239	219	135
-2	23	0	37	39	180	-5	9	1	54	61	251
-20	24	0	25	26	180	-4	9	1	278	259	146
-19	24	0	48	48	180	-3	9	1	84	75	215
-18	24	0	11	4	0	-2	9	1	214	204	226
-17	24	0	10	6	260	-1	9	1	106	102	155
-16	24	0	50	51	180	0	9	1	48	40	224
-15	24	0	23	19	260	-9	10	1	20	31	248
-14	24	0	53	55	180	-8	10	1	54	39	216
-13	24	0	29	32	180	-7	10	1	130	124	122
-12	24	0	27	30	180	-6	10	1	22	42	248
-11	24	0	14	16	260	-5	10	1	32	29	226
-10	24	0	16	14	180	-4	10	1	25	42	72
-9	24	0	19	22	180	-3	10	1	44	51	174
-8	24	0	35	32	180	-2	10	1	63	64	139
-7	24	0	36	36	180	-1	10	1	32	42	34
-6	24	0	22	21	260	0	10	1	91	50	161
-5	24	0	38	38	180	-10	11	1	31	21	151
-4	24	0	25	29	260	-9	11	1	134	120	232
-16	25	0	34	37	260	-8	11	1	12	24	230
-15	25	0	9	10	180	-7	11	1	120	106	220
-14	25	0	35	33	260	-6	11	1	23	23	8
-13	25	0	69	72	260	-5	11	1	65	66	292
-12	25	0	36	35	180	-4	11	1	101	50	214
-11	25	0	42	40	260	-3	11	1	176	165	126
-10	25	0	18	21	180	-2	11	1	204	193	208
-8	25	0	32	28	260	0	11	1	113	107	230
-2	3	1	224	219	234	-10	12	1	70	75	157
-1	3	1	85	92	172	-9	12	1	54	53	141
0	3	1	213	203	136	-8	12	1	12	23	31
-3	4	1	408	347	146	-7	12	1	99	92	151
-2	4	1	337	317	215	-6	12	1	189	177	139
-1	4	1	212	201	122	-5	12	1	139	128	231
0	4	1	151	122	292	-4	12	1	98	94	193
-4	5	1	75	46	154	-3	12	1	11	17	160
-3	5	1	17	60	43	-2	12	1	39	45	107
-2	5	1	11	42	230	-1	12	1	141	129	147
-1	5	1	14	13	154	0	12	1	34	29	225
0	5	1	20	36	51	-12	13	1	172	162	209
-5	6	1	191	189	230	-11	13	1	30	27	135
-4	6	1	40	68	275	-10	13	1	65	66	235
-3	6	1	149	123	140	-9	13	1	87	81	151
-2	6	1	96	57	342	-8	13	1	37	32	215
-1	6	1	45	46	269	-7	13	1	192	187	224
0	6	1	59	43	316	-6	13	1	17	26	196
-6	7	1	244	213	147	-5	13	1	39	22	211
-5	7	1	187	158	136	-4	13	1	45	52	251
-4	7	1	84	55	244	-3	13	1	12	23	191
-3	7	1	63	66	172	-1	13	1	140	132	226
-2	7	1	29	29	133	0	13	1	10	19	192
-1	7	1	143	136	125	-13	14	1	24	21	120
0	7	1	52	56	168	-12	14	1	76	74	123
-7	8	1	192	166	218	-11	14	1	135	120	148
-6	8	1	111	106	237	-10	14	1	164	154	219
-5	8	1	66	72	280	-9	14	1	32	20	108
-4	8	1	207	190	220	-8	14	1	51	45	159

Fortsetzung Tabelle 73

H	K	L	FO	FC	φ
-7	14	1	31	20	132
-6	14	1	74	60	118
-5	14	1	36	42	175
-4	14	1	30	21	217
-3	14	1	103	101	227
-2	14	1	42	44	296
-1	14	1	119	116	128
0	14	1	71	71	232
-13	15	1	77	75	231
-12	15	1	26	24	129
-11	15	1	60	61	236
-10	15	1	37	35	165
-9	15	1	9	9	160
-8	15	1	92	83	126
-6	15	1	48	45	224
-5	15	1	21	22	8
-4	15	1	134	132	145
-3	15	1	35	37	127
-2	15	1	22	24	252
-1	15	1	100	99	146
0	15	1	65	65	210
-15	16	1	9	21	254
-14	16	1	20	19	225
-13	16	1	17	20	10
-12	16	1	73	72	301
-11	16	1	108	105	139
-10	16	1	103	102	229
-9	16	1	77	79	205
-8	16	1	11	12	129
-7	16	1	118	117	227
-6	16	1	74	73	154
-5	16	1	96	90	220
-4	16	1	15	23	29
-3	16	1	36	29	200
-2	16	1	105	103	218
0	16	1	9	9	205
-16	17	1	27	26	141
-15	17	1	22	21	296
-14	17	1	133	126	144
-13	17	1	14	19	132
-12	17	1	12	24	17
-11	17	1	75	74	151
-10	17	1	30	24	212
-9	17	1	119	115	128
-8	17	1	28	25	200
-7	17	1	104	101	135
-6	17	1	10	19	67
-5	17	1	48	51	296
-4	17	1	81	81	140
-3	17	1	15	18	76
-2	17	1	67	68	153
-1	17	1	38	34	132
0	17	1	24	27	242
-17	18	1	48	47	233
-16	18	1	63	63	146
-15	18	1	130	128	217
-14	18	1	70	67	228
-13	18	1	17	20	170
-12	18	1	37	32	209
-11	18	1	34	25	346
-10	18	1	40	43	156
-9	18	1	44	38	216

H	K	L	FO	FC	φ
-8	18	1	36	34	226
-7	18	1	29	22	268
-6	18	1	12	13	144
-5	18	1	30	22	106
-4	18	1	58	62	205
-3	18	1	28	24	135
-2	18	1	50	52	234
-18	19	1	48	51	202
-17	19	1	19	16	139
-16	19	1	15	16	108
-14	19	1	61	60	139
-13	19	1	24	27	109
-12	19	1	17	24	175
-11	19	1	35	32	214
-10	19	1	70	70	228
-9	19	1	106	104	143
-8	19	1	28	28	140
-7	19	1	62	64	229
-6	19	1	96	95	144
-5	19	1	111	117	216
-4	19	1	12	12	1
-2	19	1	18	19	132
-1	19	1	35	36	125
0	19	1	104	100	212
-19	20	1	24	26	222
-18	20	1	17	22	244
-17	20	1	25	23	159
-16	20	1	43	43	137
-15	20	1	14	15	132
-14	20	1	58	53	207
-12	20	1	14	10	6
-11	20	1	62	62	147
-9	20	1	36	36	142
-7	20	1	15	14	219
-6	20	1	10	17	62
-5	20	1	66	68	148
-4	20	1	76	78	140
-3	20	1	68	66	225
-2	20	1	71	70	144
-1	20	1	29	29	214
-20	21	1	60	60	224
-19	21	1	36	36	152
-18	21	1	28	28	135
-17	21	1	90	91	222
-16	21	1	35	33	151
-15	21	1	64	64	220
-14	21	1	33	24	124
-13	21	1	17	21	279
-12	21	1	31	31	222
-10	21	1	95	100	212
-9	21	1	15	14	216
-8	21	1	17	23	242
-6	21	1	16	13	217
-5	21	1	56	54	229
-4	21	1	17	20	296
-3	21	1	23	20	218
-2	21	1	53	52	227
-1	21	1	48	48	145
0	21	1	17	19	211
-21	22	1	59	62	146
-20	22	1	27	27	218
-19	22	1	20	23	108

H	K	L	FO	FC	φ	H	K	L	FO	FC	φ
-17	22	1	50	50	140	-2	6	2	267	243	282
-15	22	1	29	30	159	-1	6	2	133	116	287
-14	22	1	95	56	136	0	6	2	15	47	181
-13	22	1	70	69	225	-6	7	2	13	27	31
-12	22	1	55	52	149	-5	7	2	38	69	160
-11	22	1	33	34	136	-4	7	2	142	127	290
-10	22	1	30	32	125	-3	7	2	21	34	233
-9	22	1	31	31	154	-2	7	2	179	160	112
-6	22	1	16	15	176	-1	7	2	195	175	281
-5	22	1	20	21	324	0	7	2	210	194	89
-4	22	1	65	68	132	-7	8	2	61	74	228
-3	22	1	28	31	152	-6	8	2	70	75	66
-2	22	1	15	17	317	-5	8	2	123	113	86
-1	22	1	9	13	105	-4	8	2	148	143	252
0	22	1	22	29	298	-3	8	2	327	298	90
-20	23	1	24	28	301	-2	8	2	48	52	297
-19	23	1	22	19	212	-1	8	2	37	49	226
-16	23	1	56	59	218	0	8	2	29	36	50
-15	23	1	48	50	231	-8	9	2	35	35	319
-13	23	1	28	30	138	-7	9	2	96	82	290
-12	23	1	50	53	231	-6	9	2	27	66	162
-11	23	1	25	23	156	-5	9	2	14	45	248
-10	23	1	10	10	208	-4	9	2	151	148	285
-9	23	1	54	57	227	-3	9	2	68	87	239
-6	23	1	16	22	123	-2	9	2	76	75	292
-5	23	1	35	39	209	-1	9	2	10	73	27
-3	23	1	15	14	239	0	9	2	111	111	248
-2	23	1	9	14	169	-9	10	2	14	26	23
-20	24	1	15	16	116	-8	10	2	100	183	111
-18	24	1	29	29	218	-7	10	2	70	69	204
-16	24	1	62	61	145	-6	10	2	43	40	202
-15	24	1	30	29	220	-5	10	2	92	92	128
-14	24	1	41	41	127	-4	10	2	78	73	79
-13	24	1	14	21	287	-3	10	2	147	121	82
-12	24	1	41	43	216	-2	10	2	84	90	128
-11	24	1	24	27	118	-1	10	2	9	20	30
-10	24	1	19	24	291	0	10	2	80	79	65
-9	24	1	83	85	137	-10	11	2	122	114	249
-8	24	1	66	67	324	-9	11	2	119	102	284
-5	24	1	58	61	225	-8	11	2	81	75	292
-4	24	1	30	29	146	-7	11	2	33	55	149
-17	25	1	11	6	151	-6	11	2	55	52	201
-16	25	1	12	13	114	-5	11	2	36	39	48
-12	25	1	78	80	142	-4	11	2	23	53	205
-11	25	1	17	18	317	-3	11	2	64	60	292
-9	25	1	26	25	154	-2	11	2	154	147	285
-8	25	1	18	14	225	-1	11	2	56	66	132
-2	3	2	96	99	76	0	11	2	116	111	81
-1	3	2	52	67	53	-11	12	2	73	66	288
0	3	2	38	74	192	-10	12	2	146	126	85
-3	4	2	241	210	292	-9	12	2	62	64	241
-2	4	2	37	87	202	-8	12	2	110	108	87
-1	4	2	36	35	336	-7	12	2	68	66	61
0	4	2	57	43	212	-6	12	2	131	126	256
-4	5	2	161	150	246	-5	12	2	31	30	307
-3	5	2	211	204	89	-4	12	2	89	98	297
-2	5	2	67	80	58	-3	12	2	114	120	118
-1	5	2	215	208	115	-2	12	2	57	51	298
0	5	2	184	178	84	-1	12	2	24	26	216
-5	6	2	196	163	287	-12	13	2	94	86	285
-4	6	2	92	96	70	-11	13	2	53	56	130
-3	6	2	15	68	179	-10	13	2	72	67	60

H	K	L	FO	FC	φ	H	K	L	FO	FC	φ
-9	13	2	90	81	284	-8	17	2	46	46	85
-8	13	2	91	85	111	-7	17	2	61	65	246
-7	13	2	105	93	285	-6	17	2	56	58	291
-6	13	2	178	171	88	-4	17	2	35	44	131
-5	13	2	12	43	166	-3	17	2	26	29	300
-4	13	2	16	21	56	-2	17	2	42	43	289
-3	13	2	107	106	85	-1	17	2	69	69	254
-2	13	2	63	64	250	0	17	2	9	19	30
-1	13	2	15	22	62	-17	18	2	40	28	264
0	13	2	66	64	77	-16	18	2	12	18	61
-13	14	2	69	74	122	-15	18	2	39	43	254
-12	14	2	39	47	304	-14	18	2	28	22	78
-11	14	2	109	106	282	-13	18	2	68	68	84
-10	14	2	58	63	247	-12	18	2	66	66	254
-9	14	2	19	24	68	-11	18	2	97	98	91
-8	14	2	64	57	285	-10	18	2	30	25	305
-7	14	2	20	26	215	-9	18	2	23	23	229
-6	14	2	19	24	233	-8	18	2	32	34	69
-5	14	2	50	45	295	-7	18	2	62	59	82
-4	14	2	66	67	247	-6	18	2	80	80	112
-3	14	2	89	82	285	-4	18	2	22	20	208
-2	14	2	53	54	86	-3	18	2	60	63	116
-1	14	2	66	69	256	-2	18	2	38	25	296
0	14	2	70	68	286	-1	18	2	54	57	87
-14	15	2	42	48	300	0	18	2	86	91	107
-13	15	2	80	77	88	-18	19	2	28	25	291
-12	15	2	52	60	130	-17	19	2	9	22	145
-11	15	2	61	60	80	-16	19	2	26	26	287
-10	15	2	70	64	79	-15	19	2	31	21	286
-9	15	2	15	30	163	-14	19	2	22	28	132
-8	15	2	64	65	80	-13	19	2	57	53	284
-7	15	2	96	92	284	-12	19	2	49	52	291
-6	15	2	10	26	163	-11	19	2	73	75	256
-5	15	2	202	196	90	-10	19	2	20	24	76
-4	15	2	96	93	282	-9	19	2	36	35	288
-3	15	2	107	104	105	-8	19	2	37	43	252
-2	15	2	14	13	322	-7	19	2	19	17	302
-1	15	2	10	15	60	-6	19	2	19	27	308
0	15	2	19	25	149	-5	19	2	45	50	245
-15	16	2	32	23	298	-4	19	2	29	27	295
-14	16	2	18	22	220	-3	19	2	50	54	86
-13	16	2	23	23	315	-2	19	2	50	54	254
-12	16	2	42	40	79	-1	19	2	33	25	292
-11	16	2	59	63	248	0	19	2	59	62	285
-10	16	2	107	100	283	-18	20	2	54	55	85
-9	16	2	34	29	300	-17	20	2	15	16	74
-8	16	2	80	85	117	-16	20	2	29	29	118
-7	16	2	67	67	295	-14	20	2	35	23	286
-6	16	2	25	25	69	-13	20	2	126	126	104
-5	16	2	45	51	241	-11	20	2	23	28	77
-4	16	2	44	40	292	-10	20	2	67	68	107
-3	16	2	13	18	47	-9	20	2	57	52	281
-2	16	2	22	22	229	-8	20	2	61	61	87
-1	16	2	148	149	90	-7	20	2	40	45	251
0	16	2	73	70	283	-6	20	2	88	89	91
-15	17	2	119	118	91	-5	20	2	16	21	57
-14	17	2	84	80	282	-4	20	2	19	26	236
-13	17	2	16	20	155	-3	20	2	28	30	83
-12	17	2	63	62	284	-2	20	2	17	22	294
-11	17	2	58	57	74	-1	20	2	20	24	139
-10	17	2	71	79	119	-20	21	2	9	14	50
-9	17	2	28	26	306	-19	21	2	16	18	293

H	K	L	FO	FC	φ	H	K	L	FO	FC	φ
-18	21	2	47	50	258	-13	25	2	75	78	93
-17	21	2	63	61	281	-12	25	2	37	42	288
-16	21	2	15	18	67	-11	25	2	32	33	116
-14	21	2	14	18	217	-10	25	2	14	10	213
-12	21	2	61	60	260	-8	25	2	22	26	123
-11	21	2	12	19	67	-2	3	3	110	113	81
-10	21	2	60	60	280	-1	3	3	18	46	246
-9	21	2	55	55	107	0	3	3	147	135	231
-7	21	2	51	52	285	-3	4	3	234	201	245
-5	21	2	40	41	287	-2	4	3	241	217	45
-4	21	2	28	33	88	-1	4	3	228	216	220
-3	21	2	11	13	137	0	4	3	166	150	35
-2	21	2	23	28	86	-4	5	3	64	49	245
-1	21	2	37	38	82	-3	5	3	49	63	178
0	21	2	26	21	249	-2	5	3	75	81	25
-21	22	2	9	6	209	-1	5	3	13	15	239
-19	22	2	15	20	302	0	5	3	77	83	209
-18	22	2	83	85	90	-5	6	3	95	94	76
-17	22	2	25	34	248	-4	6	3	114	112	32
-16	22	2	32	32	81	-3	6	3	119	106	235
-14	22	2	50	54	256	-2	6	3	9	23	134
-12	22	2	26	26	76	-1	6	3	110	105	37
-11	22	2	29	38	122	0	6	3	43	36	55
-10	22	2	13	15	300	-6	7	3	128	115	248
-9	22	2	52	52	282	-5	7	3	135	118	233
-6	22	2	46	46	281	-3	7	3	17	24	255
-5	22	2	56	58	106	-2	7	3	23	21	238
-4	22	2	43	41	281	-1	7	3	192	186	227
-3	22	2	27	30	283	0	7	3	32	42	17
-2	22	2	44	49	264	-7	8	3	165	143	54
0	22	2	11	12	79	-6	8	3	32	43	106
-21	23	2	45	46	87	-5	8	3	98	98	24
-20	23	2	34	33	268	-4	8	3	177	163	56
-19	23	2	37	41	112	-3	8	3	32	41	188
-17	23	2	38	43	287	-2	8	3	42	48	25
-16	23	2	10	15	152	-1	8	3	72	66	234
-15	23	2	14	18	57	0	8	3	145	139	66
-14	23	2	57	60	91	-8	9	3	95	92	214
-12	23	2	21	18	296	-7	9	3	170	150	40
-11	23	2	38	40	83	-6	9	3	180	164	228
-10	23	2	14	17	214	-5	9	3	11	21	160
-8	23	2	96	101	92	-4	9	3	169	163	245
-7	23	2	12	21	221	-3	9	3	62	56	53
-6	23	2	29	21	80	-2	9	3	115	111	66
-5	23	2	29	30	289	-1	9	3	38	45	273
-4	23	2	14	20	129	0	9	3	52	51	62
-3	23	2	58	60	90	-9	10	3	65	61	28
-2	23	2	38	44	283	-8	10	3	38	29	51
-19	24	2	40	43	286	-7	10	3	159	150	221
-17	24	2	14	18	83	-6	10	3	62	62	17
-16	24	2	36	36	285	-5	10	3	30	27	60
-14	24	2	46	48	283	-4	10	3	64	66	203
-13	24	2	15	21	297	-3	10	3	18	31	352
-12	24	2	44	48	258	-2	10	3	55	55	237
-9	24	2	37	42	258	-1	10	3	74	71	209
-8	24	2	36	39	288	0	10	3	39	54	277
-7	24	2	18	23	288	-10	11	3	34	36	250
-5	24	2	33	35	283	-9	11	3	65	66	79
-17	25	2	9	21	231	-8	11	3	55	54	27
-16	25	2	40	43	91	-7	11	3	104	94	53
-15	25	2	10	19	292	-6	11	3	32	39	193
-14	25	2	18	22	125	-5	11	3	104	101	36

H	K	L	FO	FC	φ
-4	11	3	71	64	44
-3	11	3	182	171	221
-2	11	3	214	203	45
-1	11	3	14	13	75
0	11	3	51	54	79
-11	12	3	33	27	184
-10	12	3	14	28	285
-9	12	3	52	50	231
-8	12	3	50	49	212
-7	12	3	30	31	269
-6	12	3	171	155	234
-5	12	3	82	86	75
-4	12	3	39	42	262
-3	12	3	19	23	249
-2	12	3	75	76	217
-1	12	3	82	84	248
0	12	3	28	26	57
-12	13	3	182	169	46
-11	13	3	19	20	226
-9	13	3	16	22	277
-8	13	3	29	27	51
-7	13	3	116	114	62
-6	13	3	32	27	17
-5	13	3	23	21	47
-3	13	3	35	26	20
-1	13	3	78	74	65
0	13	3	29	32	20
-13	14	3	12	11	200
-12	14	3	100	95	221
-11	14	3	83	85	250
-10	14	3	140	134	52
-9	14	3	76	71	221
-7	14	3	23	21	245
-6	14	3	102	93	219
-5	14	3	13	24	342
-4	14	3	21	17	43
-3	14	3	44	44	73
-2	14	3	83	80	46
-1	14	3	106	105	233
0	14	3	34	27	79
-14	15	3	30	23	205
-13	15	3	89	85	36
-12	15	3	14	16	199
-11	15	3	15	27	96
-10	15	3	8	18	250
-9	15	3	10	10	196
-8	15	3	114	106	223
-7	15	3	32	40	11
-6	15	3	45	47	65
-5	15	3	26	31	195
-4	15	3	77	79	243
-3	15	3	29	31	238
-2	15	3	24	25	200
-1	15	3	56	57	247
0	15	3	57	57	50
-15	16	3	38	38	27
-14	16	3	22	21	55
-13	16	3	18	23	188
-12	16	3	94	88	40
-11	16	3	100	96	234
-10	16	3	62	66	70
-9	16	3	100	95	42

H	K	L	FO	FC	φ
-7	16	3	73	74	65
-6	16	3	35	46	266
-5	16	3	83	82	56
-4	16	3	47	47	219
-3	16	3	66	65	39
-2	16	3	94	94	54
-1	16	3	32	31	205
0	16	3	14	24	0
-16	17	3	26	27	237
-14	17	3	88	86	240
-13	17	3	13	17	242
-12	17	3	12	24	172
-11	17	3	37	40	256
-10	17	3	22	17	28
-9	17	3	132	126	225
-8	17	3	49	50	30
-7	17	3	86	82	229
-6	17	3	35	36	204
-5	17	3	71	68	40
-4	17	3	75	75	234
-3	17	3	35	24	204
-2	17	3	36	44	257
-1	17	3	28	26	215
-17	18	3	19	26	83
-16	18	3	25	31	260
-15	18	3	112	113	53
-14	18	3	33	26	76
-13	18	3	13	17	3
-12	18	3	27	24	40
-11	18	3	8	21	119
-9	18	3	38	23	52
-8	18	3	45	48	71
-7	18	3	51	50	38
-6	18	3	10	16	243
-5	18	3	44	44	209
-4	18	3	74	75	44
-3	18	3	22	21	229
-2	18	3	24	27	80
-1	18	3	13	22	4
-18	19	3	62	61	43
-17	19	3	17	15	232
-16	19	3	43	41	223
-15	19	3	29	32	42
-14	19	3	54	54	232
-13	19	3	44	43	215
-12	19	3	9	18	341
-11	19	3	22	22	53
-10	19	3	33	38	72
-9	19	3	63	65	244
-8	19	3	23	26	242
-7	19	3	31	27	74
-6	19	3	60	62	245
-5	19	3	90	90	47
-3	19	3	29	31	31
-2	19	3	14	14	234
-1	19	3	53	52	221
0	19	3	113	114	49
-19	20	3	23	27	60
-16	20	3	38	27	237
-15	20	3	34	35	225
-14	20	3	71	69	45
-12	20	3	12	15	181

H	K	L	FO	FC	φ
-11	20	3	28	21	247
-9	20	3	61	60	226
-8	20	3	25	27	33
-7	20	3	10	8	69
-6	20	3	26	29	204
-5	20	3	36	41	248
-4	20	3	68	72	232
-3	20	3	35	29	66
-2	20	3	42	44	242
-1	20	3	25	22	50
0	20	3	20	23	202
+20	21	3	39	41	63
+19	21	3	17	23	264
+18	21	3	26	24	237
+17	21	3	62	65	60
+15	21	3	60	62	54
+14	21	3	48	49	219
+13	21	3	32	33	26
+12	21	3	30	31	55
+11	21	3	27	30	218
+10	21	3	112	112	50
-7	21	3	17	16	7
-6	21	3	13	11	50
-5	21	3	27	30	69
-4	21	3	39	38	41
-3	21	3	15	18	52
-2	21	3	30	31	61
-1	21	3	27	28	250
0	21	3	14	15	48
+20	22	3	24	25	56
+19	22	3	31	32	212
+18	22	3	16	17	20
+17	22	3	46	47	232
+16	22	3	14	16	201
+14	22	3	80	82	230
+13	22	3	41	45	64
+12	22	3	25	23	251
+11	22	3	29	21	231
+10	22	3	48	46	225
-9	22	3	8	10	273
-8	22	3	11	7	74
-7	22	3	37	37	221
-6	22	3	10	10	347
-5	22	3	17	20	48
-4	22	3	81	81	227
-2	22	3	13	15	44
+19	23	3	16	15	42
+18	23	3	10	15	186
+17	23	3	19	22	28
+16	23	3	49	52	54
+15	23	3	26	32	70
+14	23	3	18	22	18
+13	23	3	26	26	232
+12	23	3	30	35	70
-9	23	3	32	37	67
-8	23	3	13	15	358
-6	23	3	35	25	223
-5	23	3	48	48	48
+17	24	3	21	22	211
+16	24	3	39	41	242
+15	24	3	27	27	46
+14	24	3	51	50	222

H	K	L	FO	FC	φ
-13	24	3	27	20	37
-12	24	3	32	25	49
-11	24	3	37	25	215
-10	24	3	30	33	36
-9	24	3	73	74	232
-8	24	3	43	49	61
-7	24	3	15	17	18
-2	3	4	160	141	192
-1	3	4	31	28	165
0	3	4	20	16	268
-3	4	4	111	90	16
-2	4	4	93	84	3
-1	4	4	30	27	25
0	4	4	16	8	8
-4	5	4	177	157	8
-3	5	4	166	153	189
-2	5	4	79	67	182
-1	5	4	99	87	198
0	5	4	143	120	186
-5	6	4	58	52	11
-4	6	4	74	64	182
-3	6	4	32	30	249
-2	6	4	92	86	6
-1	6	4	64	56	13
0	6	4	62	55	11
-6	7	4	72	63	196
-5	7	4	17	16	248
-4	7	4	107	100	16
-3	7	4	20	14	175
-2	7	4	60	48	190
-1	7	4	130	122	11
0	7	4	169	151	189
-7	8	4	110	100	8
-6	8	4	51	44	176
-5	8	4	109	97	190
-4	8	4	158	145	8
-3	8	4	246	219	168
-2	8	4	8	9	259
-1	8	4	47	43	5
0	8	4	33	29	170
-8	9	4	13	11	165
-7	9	4	38	33	8
-6	9	4	37	34	256
-5	9	4	43	35	185
-4	9	4	68	60	11
-3	9	4	118	112	8
-2	9	4	10	7	272
-1	9	4	44	40	192
0	9	4	139	123	9
-9	10	4	28	21	168
-8	10	4	157	147	196
-7	10	4	44	43	24
-6	10	4	11	9	26
-5	10	4	58	51	199
-4	10	4	63	56	186
-3	10	4	109	97	186
-2	10	4	21	16	209
-1	10	4	10	10	142
0	10	4	89	81	191
+10	11	4	142	126	7
-9	11	4	67	62	12
-8	11	4	45	46	19

H	K	L	FO	FC	φ
-7	11	4	33	29	2
-6	11	4	32	32	20
-5	11	4	19	15	142
-4	11	4	38	25	353
-3	11	4	27	26	17
-2	11	4	14	111	14
-1	11	4	46	45	202
0	11	4	105	59	185
+11	12	4	46	44	11
+10	12	4	135	121	188
-9	12	4	107	57	11
-8	12	4	119	110	191
-7	12	4	103	55	195
-6	12	4	148	136	8
-5	12	4	20	16	197
-4	12	4	30	25	20
-3	12	4	47	49	202
-2	12	4	23	21	23
-1	12	4	21	15	190
0	12	4	37	34	1
+12	13	4	65	63	12
+11	13	4	43	39	198
+10	13	4	91	80	190
-9	13	4	56	54	12
-8	13	4	51	49	191
-7	13	4	51	48	10
-6	13	4	137	131	187
-5	13	4	17	14	347
-4	13	4	27	23	190
-3	13	4	94	89	188
-2	13	4	99	53	12
-1	13	4	24	23	157
0	13	4	72	64	185
+13	14	4	24	20	203
+12	14	4	30	35	21
+11	14	4	63	63	5
+10	14	4	93	87	10
-9	14	4	25	21	188
-8	14	4	40	20	5
-7	14	4	54	51	5
-5	14	4	36	25	15
-4	14	4	79	73	6
-3	14	4	32	22	7
-2	14	4	50	47	192
-1	14	4	73	69	8
0	14	4	16	19	5
+14	15	4	36	39	23
+13	15	4	81	75	188
+12	15	4	11	13	217
+11	15	4	53	49	188
+10	15	4	86	75	188
-9	15	4	24	19	257
-8	15	4	61	56	166
-7	15	4	29	20	5
-5	15	4	169	160	185
-4	15	4	38	39	2
-3	15	4	59	58	188
-1	15	4	27	26	195
+15	16	4	22	27	20
+14	16	4	34	30	1
+13	16	4	13	5	162
+12	16	4	33	21	191

H	K	L	FO	FC	φ
+11	16	4	62	57	6
+10	16	4	46	46	5
-9	16	4	22	26	22
-8	16	4	40	43	198
-7	16	4	42	42	16
-6	16	4	27	23	178
-5	16	4	68	66	8
-4	16	4	26	26	16
-3	16	4	20	18	172
-2	16	4	46	43	8
-1	16	4	118	116	188
0	16	4	38	41	11
+16	17	4	17	15	257
+15	17	4	106	101	191
+14	17	4	45	44	8
+12	17	4	43	43	12
+11	17	4	47	43	181
+10	17	4	32	27	202
-9	17	4	16	16	21
-8	17	4	47	41	192
-7	17	4	78	74	8
-6	17	4	23	29	10
-5	17	4	10	7	163
-3	17	4	11	7	209
-2	17	4	20	21	12
-1	17	4	76	72	7
0	17	4	29	28	185
+17	18	4	22	21	6
+16	18	4	11	16	180
+15	18	4	66	63	12
+14	18	4	28	28	181
+13	18	4	61	60	167
+12	18	4	69	66	7
+11	18	4	88	85	185
-9	18	4	26	24	255
-8	18	4	33	31	177
-7	18	4	67	63	188
-6	18	4	64	67	198
-4	18	4	5	13	25
-3	18	4	41	44	195
-2	18	4	34	33	16
-1	18	4	56	54	188
0	18	4	53	56	190
+18	19	4	13	17	8
+17	19	4	15	13	4
+16	19	4	5	5	300
+15	19	4	10	12	12
+13	19	4	18	17	256
+12	19	4	28	30	14
+11	19	4	89	85	10
+10	19	4	45	43	195
-9	19	4	15	18	6
-8	19	4	64	63	13
-6	19	4	22	23	22
-5	19	4	62	58	4
-4	19	4	14	21	25
-3	19	4	47	45	189
-2	19	4	54	53	4
-1	19	4	24	26	20
0	19	4	45	50	15
+18	20	4	50	50	186
+17	20	4	25	24	195

H	K	L	FO	FC	φ
-16	20	4	16	19	196
-15	20	4	18	15	176
-14	20	4	18	20	8
-13	20	4	91	53	193
-11	20	4	28	28	185
-10	20	4	24	27	186
-9	20	4	32	26	9
-8	20	4	63	61	190
-7	20	4	58	59	9
-6	20	4	92	90	192
-5	20	4	30	30	187
-4	20	4	42	41	11
-3	20	4	45	45	194
0	20	4	20	18	188
-19	21	4	10	18	14
-18	21	4	59	59	10
-17	21	4	45	48	12
-16	21	4	17	16	170
-15	21	4	16	14	251
-12	21	4	59	55	8
-11	21	4	21	22	183
-10	21	4	41	43	10
-9	21	4	39	44	192
-8	21	4	13	14	182
-7	21	4	35	29	14
-5	21	4	22	27	16
-4	21	4	29	30	192
-3	21	4	11	6	32
-2	21	4	25	25	189
-18	22	4	77	79	191
-17	22	4	43	43	7
-16	22	4	40	38	190
-15	22	4	14	15	202
-14	22	4	61	59	7
-12	22	4	40	26	190
-9	22	4	30	23	11
-8	22	4	13	13	1
-6	22	4	33	26	10
-5	22	4	28	30	189
-4	22	4	27	21	8
-15	23	4	12	15	171
-14	23	4	47	49	190
-12	23	4	9	14	14
-11	23	4	37	26	186
-10	23	4	26	24	7
-8	23	4	98	100	190
-7	23	4	29	25	258
-2	3	5	72	69	137
-1	3	5	25	26	185
0	3	5	90	82	228
-3	4	5	144	131	222
-2	4	5	147	140	167
-1	4	5	159	147	233
0	4	5	114	57	156
-4	5	5	49	27	235
-3	5	5	27	28	258
-2	5	5	63	57	167
-1	5	5	15	13	236
0	5	5	70	64	245
-5	6	5	59	58	133
-4	6	5	90	80	156
-3	6	5	85	75	228

H	K	L	FO	FC	φ
-1	6	5	88	80	159
0	6	5	30	29	149
-6	7	5	82	78	216
-5	7	5	82	76	229
-4	7	5	17	16	18
-3	7	5	23	26	196
-2	7	5	17	16	227
-1	7	5	155	143	234
0	7	5	43	26	172
-7	8	5	124	108	149
-6	8	5	14	19	105
-5	8	5	64	58	158
-4	8	5	133	120	150
-3	8	5	37	34	256
-2	8	5	49	46	170
-1	8	5	45	43	231
0	8	5	91	90	140
-8	9	5	73	67	240
-7	9	5	118	105	154
-6	9	5	120	115	227
-5	9	5	13	16	30
-4	9	5	110	108	222
-3	9	5	36	25	146
-2	9	5	71	75	136
-1	9	5	22	29	201
0	9	5	50	45	153
-9	10	5	50	46	164
-8	10	5	24	21	151
-7	10	5	119	109	233
-6	10	5	41	28	162
-5	10	5	20	18	151
-4	10	5	48	43	237
-3	10	5	25	20	187
-2	10	5	41	41	230
-1	10	5	61	52	235
0	10	5	29	30	214
-10	11	5	30	25	233
-9	11	5	46	44	130
-8	11	5	44	42	171
-7	11	5	81	74	149
-6	11	5	29	21	259
-5	11	5	84	76	156
-4	11	5	42	42	148
-3	11	5	126	121	233
-2	11	5	160	151	151
-1	11	5	12	12	156
0	11	5	32	27	130
-11	12	5	30	24	237
-9	12	5	45	42	227
-8	12	5	51	44	243
-7	12	5	12	18	284
-6	12	5	129	118	229
-5	12	5	62	61	140
-4	12	5	26	22	200
-3	12	5	20	18	237
-2	12	5	60	60	241
-1	12	5	59	62	317
0	12	5	22	21	157
-12	13	5	137	129	152
-11	13	5	9	13	221
-9	13	5	8	11	232
-8	13	5	20	20	143

H	K	L	FO	FC	φ
-7	13	5	75	80	143
-6	13	5	30	29	170
-5	13	5	15	15	152
-3	13	5	34	22	171
-1	13	5	47	49	138
0	13	5	29	26	174
-12	14	5	78	72	335
-11	14	5	59	63	324
-10	14	5	104	102	148
-9	14	5	68	61	238
-8	14	5	11	14	203
-6	14	5	81	74	335
-5	14	5	12	13	174
-4	14	5	12	10	132
-3	14	5	19	25	127
-2	14	5	74	70	154
-1	14	5	83	83	329
0	14	5	27	30	129
-14	15	5	23	26	244
-13	15	5	63	61	156
-10	15	5	19	15	198
-9	15	5	12	8	292
-8	15	5	90	82	335
-7	15	5	20	20	159
-6	15	5	37	38	155
-5	15	5	28	24	350
-4	15	5	49	55	217
-3	15	5	22	23	233
-2	15	5	30	23	242
-1	15	5	37	43	216
0	15	5	42	42	147
-15	16	5	33	31	152
-14	16	5	18	17	141
-13	16	5	12	16	359
-12	16	5	74	71	152
-11	16	5	83	77	230
-10	16	5	51	52	139
-9	16	5	75	73	155
-8	16	5	10	1	115
-7	16	5	55	57	139
-6	16	5	27	21	212
-5	16	5	66	66	150
-4	16	5	40	39	246
-3	16	5	55	51	157
-2	16	5	78	77	149
-1	16	5	28	26	248
0	16	5	15	15	167
-16	17	5	26	24	224
-15	17	5	14	16	3
-14	17	5	65	65	220
-12	17	5	11	11	240
-11	17	5	24	28	216
-9	17	5	104	101	231
-8	17	5	38	26	155
-7	17	5	66	64	325
-6	17	5	30	28	337
-5	17	5	58	55	152
-4	17	5	65	63	330
-3	17	5	26	24	340
-2	17	5	29	33	326
-1	17	5	19	18	320
-17	18	5	16	19	132

H	K	L	FO	FC	φ
-16	18	5	9	18	213
-15	18	5	88	90	148
-14	18	5	17	24	136
-13	18	5	16	14	191
-12	18	5	19	19	139
-9	18	5	31	28	145
-8	18	5	27	34	134
-7	18	5	44	43	159
-6	18	5	15	15	231
-5	18	5	26	20	240
-4	18	5	60	60	156
-3	18	5	15	15	214
-2	18	5	14	17	137
-1	18	5	16	12	165
-18	19	5	50	49	149
-17	19	5	12	12	328
-16	19	5	44	40	237
-15	19	5	33	31	158
-14	19	5	44	45	229
-13	19	5	37	23	239
-12	19	5	11	7	151
-11	19	5	13	14	157
-10	19	5	23	27	134
-9	19	5	40	48	220
-8	19	5	16	19	237
-7	19	5	24	28	132
-6	19	5	46	48	218
-5	19	5	70	70	145
-3	19	5	25	26	165
-1	19	5	42	42	239
-17	20	5	10	9	211
-16	20	5	30	28	225
-15	20	5	31	26	241
-14	20	5	56	55	156
-12	20	5	12	11	234
-11	20	5	15	21	205
-9	20	5	55	53	232
-8	20	5	28	23	159
-6	20	5	21	21	239
-5	20	5	24	28	221
-4	20	5	54	57	230
-3	20	5	18	28	137
-15	21	5	54	53	149
-14	21	5	40	40	237
-13	21	5	24	24	154
-12	21	5	25	28	149
-11	21	5	26	29	248
-10	21	5	95	94	151
-7	21	5	15	13	160
-6	21	5	9	8	142
-2	3	6	63	57	296
-1	3	6	16	21	226
0	3	6	9	23	207
-3	4	6	14	97	101
-2	4	6	26	22	152
-1	4	6	18	24	62
0	4	6	12	20	45
-4	5	6	78	73	124
-3	5	6	120	112	294
-2	5	6	29	31	305
-1	5	6	78	78	271
0	5	6	99	94	294

H	K	L	FO	FC	φ
-5	6	6	78	70	102
-4	6	6	35	25	307
-2	6	6	106	101	102
-1	6	6	42	43	09
0	6	6	26	21	161
-6	7	6	11	16	230
-5	7	6	20	21	235
-4	7	6	67	64	92
-2	7	6	49	57	262
-1	7	6	78	80	95
0	7	6	114	104	292
-7	8	6	42	41	131
-6	8	6	27	20	210
-5	8	6	74	69	298
-4	8	6	84	80	122
-3	8	6	168	156	290
-2	8	6	13	21	68
-1	8	6	36	26	151
0	8	6	23	22	202
-8	9	6	15	15	70
-7	9	6	38	25	85
-5	9	6	19	14	75
-4	9	6	71	69	100
-3	9	6	54	53	124
-2	9	6	31	22	38
0	9	6	62	61	122
-8	10	6	100	99	272
-7	10	6	37	23	92
-6	10	6	13	14	62
-5	10	6	46	53	257
-4	10	6	39	40	267
-3	10	6	71	73	296
-2	10	6	38	29	257
0	10	6	64	60	296
-10	11	6	66	63	116
-9	11	6	51	50	95
-8	11	6	32	23	94
-6	11	6	22	22	76
-4	11	6	15	24	100
-3	11	6	24	24	88
-2	11	6	83	80	90
-1	11	6	30	27	245
0	11	6	48	53	296
-11	12	6	34	26	87
-10	12	6	81	80	291
-9	12	6	54	49	125
-8	12	6	76	70	292
-7	12	6	42	42	200
-6	12	6	78	75	117
-4	12	6	62	57	104
-3	12	6	53	55	274
-2	12	6	25	24	91
-12	13	6	49	47	94
-11	13	6	28	23	242
-10	13	6	42	40	292
-9	13	6	37	26	91
-8	13	6	30	43	256
-7	13	6	47	48	98
-6	13	6	96	97	291
-4	13	6	16	17	224
-3	13	6	70	71	292
-2	13	6	53	50	125

H	K	L	FO	FC	φ
-1	13	6	21	24	210
0	13	6	40	26	289
-13	14	6	35	20	267
-12	14	6	31	20	90
-11	14	6	57	58	98
-10	14	6	42	44	122
-8	14	6	30	20	82
-7	14	6	18	24	145
-6	14	6	10	13	78
-5	14	6	23	24	78
-4	14	6	51	43	122
-3	14	6	38	42	90
-2	14	6	31	24	215
-1	14	6	50	49	122
0	14	6	33	27	161
-14	15	6	32	29	98
-13	15	6	62	59	290
-12	15	6	26	23	262
-11	15	6	37	41	201
-10	15	6	45	42	268
-8	15	6	44	43	296
-7	15	6	46	45	142
-5	15	6	117	117	290
-4	15	6	51	50	97
-3	15	6	53	56	268
-1	15	6	10	16	230
0	15	6	12	16	252
-15	16	6	17	20	89
-14	16	6	20	21	142
-13	16	6	16	17	90
-12	16	6	10	20	218
-11	16	6	35	28	131
-10	16	6	57	56	164
-9	16	6	16	20	88
-8	16	6	43	44	269
-7	16	6	51	46	97
-6	16	6	22	20	297
-5	16	6	32	25	125
-4	16	6	21	19	86
-2	16	6	19	23	136
-1	16	6	82	89	291
0	16	6	37	29	161
-15	17	6	78	79	292
-14	17	6	49	47	90
-12	17	6	26	22	91
-11	17	6	20	25	297
-10	17	6	40	45	276
-9	17	6	16	18	81
-8	17	6	35	25	205
-7	17	6	36	29	122
-6	17	6	33	24	94
-4	17	6	13	17	246
-3	17	6	16	16	92
-2	17	6	19	23	94
-1	17	6	41	44	118
-17	18	6	22	23	90
-16	18	6	15	17	202
-15	18	6	37	26	124
-14	18	6	21	23	294
-13	18	6	39	43	282
-12	18	6	38	43	142
-11	18	6	68	69	290

H	K	L	FO	FC	φ
-10	18	6	12	17	92
-9	18	6	24	23	138
-8	18	6	28	27	291
-7	18	6	28	21	290
-6	18	6	48	51	273
-4	18	6	18	17	88
-3	18	6	39	43	208
-2	18	6	28	26	88
-1	18	6	44	43	290
0	18	6	53	54	274
-16	19	6	18	16	82
-13	19	6	32	22	97
-12	19	6	31	32	98
-11	19	6	52	53	117
-10	19	6	14	17	204
-9	19	6	20	20	86
-8	19	6	31	34	125
-6	19	6	22	20	89
-5	19	6	33	21	115
-3	19	6	32	23	297
-2	19	6	34	37	116
-16	20	6	13	18	250
-15	20	6	14	13	299
-14	20	6	16	10	84
-13	20	6	81	80	279
-11	20	6	25	25	296
-10	20	6	30	35	271
-9	20	6	27	20	93
-8	20	6	42	45	292
-7	20	6	27	21	121
-6	20	6	57	60	292
-4	20	6	18	23	130
-12	21	6	42	44	121
-10	21	6	33	26	97
-9	21	6	26	21	201
-2	3	7	79	72	232
-1	3	7	12	17	3
0	3	7	48	49	65
-3	4	7	118	109	57
-2	4	7	87	89	242
-1	4	7	72	76	74
0	4	7	36	42	265
-4	5	7	32	24	63
-3	5	7	18	17	187
-2	5	7	10	18	300
-1	5	7	13	9	63
0	5	7	16	20	106
-5	6	7	65	60	230
-4	6	7	31	34	264
-3	6	7	53	49	61
-2	6	7	33	25	215
-1	6	7	26	28	266
0	6	7	20	19	243
-6	7	7	83	77	51
-5	7	7	46	46	68
-4	7	7	11	16	186
-3	7	7	17	22	7
-2	7	7	13	11	68
-1	7	7	77	78	74
0	7	7	10	13	323
-7	8	7	82	73	243
-6	8	7	33	33	226

H	K	L	FO	FC	φ
-5	8	7	11	20	272
-4	8	7	86	80	244
-2	8	7	12	18	294
-1	8	7	24	25	68
0	8	7	81	78	237
-8	9	7	24	20	94
-7	9	7	48	51	259
-6	9	7	77	79	62
-5	9	7	20	22	205
-4	9	7	95	51	56
-3	9	7	18	19	245
-2	9	7	70	71	232
-1	9	7	44	43	48
0	9	7	37	23	244
-9	10	7	9	18	290
-8	10	7	15	14	248
-7	10	7	48	53	74
-5	10	7	10	11	245
-3	10	7	8	14	13
-2	10	7	27	27	64
-1	10	7	16	20	90
0	10	7	46	38	50
-10	11	7	15	13	75
-9	11	7	53	47	227
-7	11	7	57	54	240
-5	11	7	35	38	259
-4	11	7	23	20	244
-3	11	7	57	63	72
-2	11	7	85	88	250
0	11	7	47	43	231
-10	12	7	25	22	41
-9	12	7	34	23	56
-7	12	7	29	20	42
-6	12	7	86	83	63
-5	12	7	66	58	234
-4	12	7	44	43	44
-3	12	7	15	13	70
-2	12	7	19	20	91
-1	12	7	62	61	53
0	12	7	11	15	245
-12	13	7	74	77	252
-10	13	7	19	23	213
-9	13	7	9	14	25
-8	13	7	11	13	238
-7	13	7	73	73	237
-5	13	7	9	12	257
-4	13	7	25	23	212
-1	13	7	52	49	235
-12	14	7	31	26	76
-11	14	7	64	62	58
-10	14	7	70	72	240
-9	14	7	29	31	81
-6	14	7	41	41	76
-3	14	7	27	29	230
-2	14	7	35	37	257
-1	14	7	59	60	63
0	14	7	41	38	228
-13	15	7	19	20	258
-11	15	7	27	24	226
-10	15	7	11	12	8
-8	15	7	39	42	75
-6	15	7	25	25	252

H	K	L	FO	FC	ϕ	H	K	L	FO	FC	ϕ
-4	15	7	52	53	52	0	7	8	52	52	21
-3	15	7	15	15	75	-7	8	8	13	18	218
-2	15	7	9	8	110	-5	8	8	29	31	23
-1	15	7	46	44	51	-4	8	8	30	27	209
0	15	7	29	29	238	-3	8	8	85	86	19
15	16	7	11	15	266	-2	8	8	17	19	191
14	16	7	16	12	228	-1	8	8	18	12	14
12	16	7	36	41	253	-8	9	8	15	13	184
11	16	7	58	56	64	-7	9	8	31	27	191
10	16	7	59	53	233	-6	9	8	15	9	238
-9	16	7	31	27	256	-5	9	8	9	8	124
-7	16	7	60	57	234	-4	9	8	46	45	196
-6	16	7	36	24	53	-3	9	8	18	25	209
-5	16	7	43	48	245	-2	9	8	15	16	173
-3	16	7	20	24	255	0	9	8	25	23	213
-2	16	7	57	58	244	-9	10	8	12	9	182
16	17	7	19	18	57	-8	10	8	105	95	22
14	17	7	62	60	54	-7	10	8	33	29	202
13	17	7	9	10	75	-6	10	8	14	13	200
11	17	7	37	24	50	-5	10	8	67	56	16
-9	17	7	57	63	71	-3	10	8	32	28	23
-7	17	7	46	46	61	-2	10	8	42	32	10
-5	17	7	22	28	258	-1	10	8	14	10	192
-4	17	7	48	48	63	0	10	8	32	24	23
-2	17	7	37	26	57	10	11	8	27	38	206
-1	17	7	13	16	53	9	11	8	44	41	200
15	18	7	59	64	244	8	11	8	34	31	205
14	18	7	27	29	238	6	11	8	27	24	201
12	18	7	13	16	241	5	11	8	18	13	210
11	18	7	19	17	217	4	11	8	14	7	259
10	18	7	10	14	15	3	11	8	21	21	202
-9	18	7	18	21	240	2	11	8	68	64	201
-8	18	7	35	24	232	1	11	8	52	44	18
-7	18	7	12	22	268	0	11	8	22	20	21
-6	18	7	13	11	62	11	12	8	35	22	196
-4	18	7	23	22	260	10	12	8	46	51	22
-3	18	7	12	10	49	9	12	8	26	28	213
10	19	7	29	20	232	8	12	8	42	42	25
-9	19	7	43	45	59	7	12	8	29	32	38
-8	19	7	11	13	83	6	12	8	35	40	205
-7	19	7	32	21	230	4	12	8	35	31	192
-2	3	8	36	24	31	3	12	8	47	42	20
-1	3	8	11	5	205	2	12	8	23	20	201
0	3	8	50	29	16	0	12	8	15	7	258
-3	4	8	67	60	196	12	13	8	45	42	200
-2	4	8	10	7	273	11	13	8	54	41	16
-1	4	8	34	30	199	10	13	8	22	27	26
0	4	8	24	21	189	9	13	8	40	35	201
-4	5	8	30	25	214	8	13	8	53	50	18
-3	5	8	53	56	20	7	13	8	37	26	198
-2	5	8	14	16	31	6	13	8	46	52	20
-1	5	8	67	60	20	5	13	8	24	19	5
0	5	8	46	49	20	3	13	8	36	40	20
-5	6	8	43	40	195	2	13	8	23	27	215
-3	6	8	24	17	9	0	13	8	19	23	17
-2	6	8	54	55	192	13	14	8	34	28	15
-1	6	8	37	26	199	12	14	8	30	27	197
0	6	8	8	7	315	11	14	8	43	42	197
-5	7	8	51	40	19	10	14	8	9	22	209
-4	7	8	63	57	201	8	14	8	35	30	197
-2	7	8	49	47	15	6	14	8	19	16	195
-1	7	8	67	67	201	5	14	8	31	27	195

Fortsetzung Tabelle 73

H	K	L	FO	FC	φ
-4	14	8	14	19	201
-3	14	8	24	27	194
-2	15	8	28	21	12
-1	15	8	10	19	27
0	15	8	32	21	21
1	15	8	12	7	12
2	15	8	20	25	22
3	15	8	26	23	190
4	15	8	26	22	13
5	15	8	63	71	22
6	15	8	32	20	187
7	15	8	58	52	16

Tabelle 74 Strukturfaktoren von $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	0	0	116	-116	0	8	0	99	58	13	0	1	6	4
4	0	0	58	54	2	8	0	54	-51	0	1	1	36	-31
6	0	0	52	48	4	8	0	68	66	1	1	1	148	-158
8	0	0	4	-4	6	8	0	8	-9	2	1	1	64	63
10	0	0	9	-8	8	8	0	18	18	3	1	1	78	83
12	0	0	6	5	10	8	0	16	16	4	1	1	9	-8
14	0	0	17	15	12	8	0	10	-11	5	1	1	46	-48
2	1	0	62	50	14	8	0	12	12	6	1	1	12	13
4	1	0	67	-65	2	9	0	69	66	7	1	1	4	-3
6	1	0	96	99	4	9	0	77	-76	8	1	1	27	28
8	1	0	59	-58	6	9	0	44	44	9	1	1	20	-21
10	1	0	60	59	8	9	0	6	-3	10	1	1	10	-10
12	1	0	6	-4	10	9	0	22	22	11	1	1	10	-10
14	1	0	15	15	12	9	0	9	-9	12	1	1	7	6
0	2	0	160	-165	0	10	0	75	-75	13	1	1	3	1
2	2	0	119	104	2	10	0	30	28	14	1	1	3	2
4	2	0	112	-117	4	10	0	66	-65	15	1	1	21	-21
6	2	0	12	9	6	10	0	20	19	1	2	1	71	68
8	2	0	29	-29	8	10	0	3	-1	2	2	1	43	-27
10	2	0	34	-32	10	10	0	18	-18	3	2	1	40	-41
12	2	0	15	16	12	10	0	11	10	4	2	1	17	19
14	2	0	14	-13	2	11	0	26	-26	5	2	1	96	100
2	3	0	168	-189	4	11	0	22	22	6	2	1	35	-35
4	3	0	112	115	6	11	0	40	-39	7	2	1	32	-32
6	3	0	84	-85	8	11	0	21	22	8	2	1	21	23
8	3	0	5	-1	10	11	0	29	-28	9	2	1	48	47
10	3	0	31	-30	12	11	0	8	9	10	2	1	11	11
12	3	0	21	20	0	12	0	80	81	11	2	1	23	-24
14	3	0	28	-27	2	12	0	48	-46	12	2	1	4	3
0	4	0	165	175	4	12	0	24	24	13	2	1	26	26
2	4	0	57	-54	6	12	0	19	19	14	2	1	9	9
4	4	0	113	114	8	12	0	5	5	15	2	1	13	-14
6	4	0	28	-28	10	12	0	4	3	0	3	1	17	25
8	4	0	8	8	2	13	0	7	7	1	3	1	23	25
10	4	0	30	28	4	13	0	15	-14	2	3	1	93	-91
12	4	0	16	-16	6	13	0	37	37	3	3	1	81	-83
14	4	0	11	11	8	13	0	24	-23	4	3	1	10	-10
2	5	0	31	30	10	13	0	20	19	5	3	1	124	131
4	5	0	68	-67	0	14	0	49	-48	6	3	1	15	15
6	5	0	71	69	2	14	0	18	17	7	3	1	39	-38
8	5	0	46	-45	4	14	0	28	-26	8	3	1	21	-20
10	5	0	54	55	6	14	0	6	6	9	3	1	3	3
12	5	0	6	-6	8	14	0	5	-5	10	3	1	6	6
14	5	0	15	15	10	14	0	4	-3	11	3	1	40	38
0	6	0	197	-219	2	15	0	24	-23	12	3	1	4	0
2	6	0	96	96	4	15	0	27	27	13	3	1	10	-10
4	6	0	45	-45	6	15	0	19	-19	14	3	1	5	-3
6	6	0	42	-41	8	15	0	7	4	15	3	1	13	13
8	6	0	5	-5	1	0	1	13	-10	1	4	1	75	-75
10	6	0	2	1	2	0	1	8	17	2	4	1	5	-2
12	6	0	5	-4	3	0	1	98	-94	3	4	1	42	41
14	6	0	12	-11	4	0	1	95	-94	4	4	1	47	-47
2	7	0	35	-35	5	0	1	71	-69	5	4	1	83	-83
4	7	0	23	21	6	0	1	9	8	6	4	1	17	17
6	7	0	86	-84	7	0	1	87	86	7	4	1	26	26
8	7	0	46	45	8	0	1	13	-13	8	4	1	24	-23
10	7	0	39	-38	9	0	1	89	-87	9	4	1	40	-39
12	7	0	4	4	10	0	1	13	-11	10	4	1	6	-6
14	7	0	9	-8	11	0	1	30	29	11	4	1	27	27
					12	0	1	3	2	12	4	1	5	3
					13	0	1	11	-11	13	4	1	28	-27
					14	0	1	5	-2	14	4	1	6	-6

Fortsetzung Tabelle 74

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
1	9	1	24	-23	15	4	1	12	12	6	13	1	3	3
2	9	1	31	29	0	5	1	49	-45	7	13	1	4	0
3	9	1	50	48	1	5	1	106	-105	8	13	1	7	7
4	9	1	6	5	2	5	1	32	32	9	13	1	11	-11
5	9	1	68	-60	3	5	1	74	73	10	13	1	3	-4
6	9	1	4	-1	4	5	1	3	-4	12	13	1	4	2
7	9	1	25	25	5	5	1	43	-43	13	13	1	3	2
8	9	1	20	20	6	5	1	13	13	15	13	1	10	-10
9	9	1	5	-4	7	5	1	10	-2	1	14	1	14	14
11	9	1	24	-24	8	5	1	28	27	2	14	1	4	-3
12	9	1	2	1	9	5	1	13	-13	3	14	1	7	-7
13	9	1	7	7	10	5	1	3	-3	4	14	1	15	14
15	9	1	10	-9	11	5	1	12	-12	5	14	1	26	26
1	10	1	38	37	12	5	1	7	6	7	14	1	14	-15
2	10	1	4	0	14	5	1	3	0	8	14	1	6	5
3	10	1	27	-26	15	5	1	17	-16	9	14	1	15	14
4	10	1	25	24	1	6	1	5	4	10	14	1	2	1
5	10	1	44	43	2	6	1	31	-30	11	14	1	9	-7
6	10	1	9	-8	3	6	1	46	45	12	14	1	3	0
7	10	1	12	-12	4	6	1	44	43	13	14	1	7	7
8	10	1	14	14	5	6	1	53	52	15	14	1	6	-5
9	10	1	22	22	6	6	1	17	-16	0	15	1	11	11
10	10	1	3	2	7	6	1	62	-60	1	15	1	12	12
11	10	1	19	-19	8	6	1	8	9	2	15	1	12	-11
12	10	1	4	-2	9	6	1	71	70	3	15	1	18	-18
13	10	1	18	18	10	6	1	12	11	5	15	1	24	24
14	10	1	3	3	11	6	1	24	-24	7	15	1	11	-10
15	10	1	9	-8	12	6	1	3	2	8	15	1	7	-7
0	11	1	9	9	13	6	1	10	9	9	15	1	3	3
1	11	1	51	50	14	6	1	3	3	10	15	1	3	0
2	11	1	26	-25	15	6	1	2	-4	11	15	1	10	9
3	11	1	34	-34	0	7	1	7	-7	15	15	1	3	5
4	11	1	2	-1	1	7	1	100	99	0	0	2	148	155
5	11	1	27	27	2	7	1	49	-50	1	0	2	4	5
8	11	1	8	-8	3	7	1	44	-44	2	0	2	116	-105
9	11	1	4	4	4	7	1	5	4	3	0	2	54	52
10	11	1	4	3	5	7	1	30	30	4	0	2	39	38
11	11	1	7	7	6	7	1	3	-1	5	0	2	7	-6
12	11	1	2	-3	7	7	1	4	2	6	0	2	10	12
13	11	1	2	1	8	7	1	12	-11	7	0	2	40	39
14	11	1	2	0	9	7	1	20	19	8	0	2	44	44
15	11	1	10	8	10	7	1	13	12	9	0	2	15	13
1	12	1	4	-3	11	7	1	5	4	10	0	2	18	-18
2	12	1	18	17	12	7	1	4	-4	11	0	2	4	-2
3	12	1	15	-14	13	7	1	4	-3	12	0	2	7	6
4	12	1	15	-14	14	7	1	3	-3	13	0	2	15	14
5	12	1	25	-25	15	7	1	18	17	14	0	2	19	17
6	12	1	11	11	1	8	1	35	-33	15	0	2	4	3
7	12	1	27	26	2	8	1	16	16	1	1	2	4	-7
8	12	1	45	-44	3	8	1	24	22	2	1	2	22	-20
9	12	1	36	-35	4	8	1	22	-21	3	1	2	82	-82
10	12	1	7	-6	5	8	1	61	-62	4	1	2	17	17
11	12	1	13	14	6	8	1	15	16	5	1	2	5	-6
12	12	1	4	-3	7	8	1	27	27	6	1	2	52	53
13	12	1	5	-6	8	8	1	13	-13	7	1	2	20	-20
14	12	1	3	-2	9	8	1	33	-32	8	1	2	59	-58
15	12	1	4	2	10	8	1	6	-6	9	1	2	7	-6
0	13	1	5	-5	11	8	1	15	14	10	1	2	60	61
1	13	1	43	-43	13	8	1	16	-16	11	1	2	17	-16
2	13	1	16	16	14	8	1	5	-5	12	1	2	27	-26
3	13	1	20	20	15	8	1	11	10	13	1	2	8	8
5	13	1	11	-11	0	9	1	35	-35	14	1	2	18	17

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
15	1	2	5	-4	1	6	2	4	4	4	10	2	52	-50
0	2	2	99	-81	2	6	2	56	56	5	10	2	13	-13
1	2	2	74	66	3	6	2	26	-25	6	10	2	33	32
2	2	2	7	7	4	6	2	34	-33	7	10	2	8	-8
3	2	2	14	-15	5	6	2	16	15	8	10	2	22	-22
4	2	2	93	-95	6	6	2	3	1	9	10	2	4	-2
5	2	2	10	-10	7	6	2	27	-27	10	10	2	8	-9
6	2	2	66	69	8	6	2	27	-26	11	10	2	8	-8
7	2	2	9	-11	9	6	2	11	-11	12	10	2	7	8
8	2	2	38	-38	10	6	2	15	17	13	10	2	6	-5
9	2	2	8	-9	11	6	2	2	0	14	10	2	9	-7
11	2	2	16	-16	12	6	2	5	-4	1	11	2	11	11
12	2	2	15	15	13	6	2	12	-13	2	11	2	3	2
13	2	2	12	-12	14	6	2	15	-14	3	11	2	21	21
14	2	2	18	-18	1	7	2	14	15	4	11	2	4	2
15	2	2	4	-2	2	7	2	28	26	5	11	2	3	-1
1	3	2	59	57	3	7	2	52	52	6	11	2	17	-16
2	3	2	65	-65	4	7	2	6	6	7	11	2	13	13
3	3	2	29	27	5	7	2	3	0	8	11	2	23	23
4	3	2	69	70	6	7	2	35	-34	10	11	2	31	-31
5	3	2	15	14	7	7	2	9	8	11	11	2	5	5
6	3	2	25	-25	8	7	2	47	46	12	11	2	16	16
7	3	2	36	35	9	7	2	3	1	13	11	2	3	-2
8	3	2	11	10	10	7	2	45	-45	14	11	2	11	-10
9	3	2	18	-16	11	7	2	12	11	0	12	2	56	55
10	3	2	41	-41	12	7	2	15	14	1	12	2	3	-3
11	3	2	15	15	13	7	2	7	-6	2	12	2	23	-22
12	3	2	33	33	14	7	2	14	-14	3	12	2	9	9
14	3	2	31	-31	15	7	2	5	4	4	12	2	19	19
15	3	2	2	0	0	8	2	43	43	5	12	2	10	-10
0	4	2	23	24	1	8	2	26	-25	6	12	2	5	-4
1	4	2	52	-49	2	8	2	20	-18	7	12	2	12	12
2	4	2	41	-35	3	8	2	18	17	8	12	2	9	9
3	4	2	30	29	4	8	2	53	53	9	12	2	5	5
4	4	2	88	90	5	8	2	3	2	10	12	2	10	-9
5	4	2	24	25	6	8	2	40	-39	11	12	2	3	1
6	4	2	53	-55	7	8	2	9	6	12	12	2	4	2
7	4	2	13	13	8	8	2	30	30	13	12	2	8	7
8	4	2	40	41	9	8	2	8	8	14	12	2	8	8
9	4	2	4	4	10	8	2	4	-2	1	13	2	5	-4
10	4	2	10	10	11	8	2	9	8	2	13	2	9	-8
11	4	2	14	13	12	8	2	10	-10	3	13	2	20	-20
12	4	2	13	-13	13	8	2	8	7	4	13	2	3	1
13	4	2	10	10	14	8	2	14	14	6	13	2	20	20
14	4	2	14	13	1	9	2	19	-17	7	13	2	5	-5
15	4	2	3	0	2	9	2	41	40	8	13	2	23	-23
1	5	2	3	-1	3	9	2	9	-9	10	13	2	20	20
2	5	2	5	4	4	9	2	26	-25	11	13	2	6	-6
3	5	2	50	-49	5	9	2	9	-9	12	13	2	9	-8
4	5	2	19	19	6	9	2	25	25	13	13	2	5	4
5	5	2	4	-4	7	9	2	26	-26	14	13	2	5	6
6	5	2	45	45	8	9	2	8	-7	15	13	2	2	-2
7	5	2	26	-25	9	9	2	8	8	0	14	2	13	-14
8	5	2	46	-45	10	9	2	23	23	1	14	2	7	7
9	5	2	7	-6	11	9	2	11	-11	2	14	2	13	13
10	5	2	52	52	12	9	2	24	-23	3	14	2	11	-11
11	5	2	13	-13	13	9	2	3	0	4	14	2	21	-20
12	5	2	28	-28	14	9	2	20	19	5	14	2	4	-1
13	5	2	5	5	0	10	2	14	-13	6	14	2	14	13
14	5	2	15	15	1	10	2	23	22	7	14	2	5	-5
15	5	2	4	-3	2	10	2	22	21	8	14	2	17	-16
0	6	2	113	-118	3	10	2	17	-16	9	14	2	4	-4

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
10	14	2	3	0	0	3	3	9	8	4	7	3	16	16
11	14	2	3	-2	1	3	3	28	31	5	7	3	10	9
12	14	2	4	5	2	3	3	49	-54	6	7	3	53	-57
14	14	2	7	-7	3	3	3	77	-87	7	7	3	15	-14
1	15	2	6	6	4	3	3	17	-18	9	7	3	10	11
2	15	2	13	-13	5	3	3	64	73	10	7	3	6	-5
3	15	2	3	4	6	3	3	26	-30	11	7	3	4	0
4	15	2	10	10	7	3	3	41	-47	12	7	3	10	-9
5	15	2	4	3	8	3	3	3	-2	13	7	3	6	-8
6	15	2	10	-11	9	3	3	4	-3	14	7	3	4	4
7	15	2	10	10	10	3	3	24	-27	1	8	3	18	-18
8	15	2	6	5	11	3	3	19	22	2	8	3	21	-22
9	15	2	4	-3	13	3	3	13	-15	3	8	3	33	33
10	15	2	11	-10	14	3	3	6	6	4	8	3	4	3
11	15	2	6	5	15	3	3	8	9	5	8	3	36	-37
12	15	2	11	10	1	4	3	18	-19	6	8	3	7	-8
13	15	2	2	0	2	4	3	44	-48	7	8	3	30	32
14	15	2	8	-8	3	4	3	57	64	8	8	3	27	-27
1	0	3	62	48	4	4	3	23	24	9	8	3	21	-21
2	0	3	21	22	5	4	3	44	-50	10	8	3	11	11
4	0	3	15	-14	6	4	3	7	5	11	8	3	18	18
5	0	3	42	-42	7	4	3	27	29	12	8	3	19	-20
6	0	3	5	-5	8	4	3	42	-47	13	8	3	14	-14
7	0	3	71	66	9	4	3	30	-32	0	9	3	4	3
8	0	3	15	-15	10	4	3	11	11	1	9	3	25	-27
9	0	3	71	-70	11	4	3	26	29	2	9	3	37	38
10	0	3	4	-3	12	4	3	20	-22	3	9	3	37	38
11	0	3	31	30	13	4	3	21	-22	4	9	3	12	10
12	0	3	36	-35	14	4	3	3	-2	5	9	3	50	-51
13	0	3	12	-11	15	4	3	9	10	6	9	3	12	13
14	0	3	8	8	0	5	3	65	69	7	9	3	24	25
15	0	3	5	5	1	5	3	89	-97	8	9	3	4	-4
0	1	3	120	107	2	5	3	37	39	9	9	3	2	2
1	1	3	126	-126	3	5	3	46	48	10	9	3	13	14
2	1	3	39	37	4	5	3	7	-8	11	9	3	11	-12
3	1	3	70	65	5	5	3	32	-36	12	9	3	5	-2
4	1	3	21	-20	6	5	3	50	52	13	9	3	11	12
5	1	3	30	-30	7	5	3	8	8	1	10	3	10	9
6	1	3	75	74	8	5	3	14	-15	2	10	3	21	22
7	1	3	15	14	9	5	3	3	-3	3	10	3	33	-34
8	1	3	10	-10	10	5	3	7	8	4	10	3	12	-12
9	1	3	10	-9	11	5	3	3	2	5	10	3	25	27
10	1	3	7	7	12	5	3	8	9	6	10	3	5	-4
11	1	3	4	2	13	5	3	9	9	7	10	3	14	-14
12	1	3	13	11	14	5	3	4	-6	8	10	3	26	27
13	1	3	12	11	1	6	3	10	-11	9	10	3	19	20
14	1	3	5	-5	2	6	3	8	-7	10	10	3	6	-7
15	1	3	14	-14	3	6	3	7	7	11	10	3	17	-18
1	2	3	54	51	4	6	3	24	24	12	10	3	13	13
2	2	3	76	71	5	6	3	27	28	13	10	3	14	15
3	2	3	53	-57	6	6	3	10	10	0	11	3	12	-14
4	2	3	5	-5	7	6	3	54	-57	1	11	3	40	41
5	2	3	55	52	8	6	3	12	12	2	11	3	14	-15
6	2	3	10	9	9	6	3	46	51	3	11	3	31	-33
7	2	3	45	-46	11	6	3	24	-25	5	11	3	15	15
8	2	3	48	47	12	6	3	24	25	6	11	3	26	-27
9	2	3	29	28	13	6	3	8	9	7	11	3	7	-6
10	2	3	17	-16	14	6	3	7	-7	8	11	3	5	6
11	2	3	30	-30	0	7	3	39	-40	9	11	3	3	0
12	2	3	23	24	1	7	3	69	73	10	11	3	8	-8
13	2	3	22	23	2	7	3	15	-15	12	11	3	5	-5
15	2	3	10	-10	3	7	3	50	-55	1	12	3	2	-1

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
3	12	3	4	-3	0	2	4	62	-58	6	6	4	4	2
4	12	3	13	-14	1	2	4	67	65	7	6	4	37	-38
5	12	3	12	-13	2	2	4	115	112	8	6	4	12	13
6	12	3	7	-6	3	2	4	60	-57	9	6	4	9	-9
7	12	3	29	30	4	2	4	54	-54	11	6	4	6	7
8	12	3	7	-7	5	2	4	17	-18	12	6	4	3	3
9	12	3	23	-24	6	2	4	37	37	13	6	4	13	-16
11	12	3	15	15	7	2	4	20	-20	14	6	4	6	-7
0	13	3	18	19	8	2	4	9	9	1	7	4	11	-12
1	13	3	30	-33	9	2	4	3	-2	2	7	4	19	-18
2	13	3	9	10	10	2	4	17	-16	3	7	4	50	50
3	13	3	20	21	11	2	4	12	-10	4	7	4	39	40
4	13	3	7	-7	12	2	4	15	15	5	7	4	6	-4
5	13	3	8	-7	13	2	4	10	-10	6	7	4	46	-48
6	13	3	23	23	14	2	4	7	-7	7	7	4	19	20
7	13	3	6	6	15	2	4	4	3	8	7	4	42	46
9	13	3	7	-5	1	3	4	30	31	9	7	4	4	3
2	14	3	4	3	2	3	4	69	-73	10	7	4	12	-13
3	14	3	13	-14	3	3	4	5	-4	11	7	4	19	21
5	14	3	17	18	4	3	4	85	50	12	7	4	11	11
7	14	3	12	-13	5	3	4	9	11	13	7	4	11	-12
8	14	3	9	10	6	3	4	47	-52	0	8	4	44	45
9	14	3	12	12	7	3	4	58	62	1	8	4	35	-34
1	15	3	11	12	8	3	4	31	33	2	8	4	62	-64
2	15	3	12	-14	9	3	4	27	-30	3	8	4	33	33
3	15	3	15	-15	10	3	4	9	-8	4	8	4	31	31
4	15	3	3	-3	11	3	4	23	26	5	8	4	3	-1
5	15	3	18	19	12	3	4	19	22	6	8	4	24	-25
6	15	3	5	-6	14	3	4	7	-8	7	8	4	12	12
7	15	3	9	-10	0	4	4	65	67	8	8	4	5	-5
8	15	3	2	1	1	4	4	70	-73	9	8	4	4	6
0	0	4	144	150	2	4	4	83	-91	10	8	4	9	9
1	0	4	14	-10	3	4	4	26	26	11	8	4	6	6
2	0	4	131	-128	4	4	4	49	52	12	8	4	10	-11
3	0	4	34	31	5	4	4	6	5	13	8	4	7	6
4	0	4	28	26	6	4	4	35	-38	1	9	4	29	-30
5	0	4	66	-64	7	4	4	11	12	2	9	4	37	37
6	0	4	8	-7	8	4	4	14	-15	3	9	4	4	-4
7	0	4	46	44	10	4	4	13	14	4	9	4	56	-57
8	0	4	22	-21	11	4	4	15	16	5	9	4	4	-3
9	0	4	14	14	12	4	4	12	-13	6	9	4	26	28
10	0	4	4	-2	13	4	4	12	13	7	9	4	30	-31
11	0	4	7	-5	14	4	4	5	6	8	9	4	20	-21
12	0	4	6	-4	1	5	4	21	-23	9	9	4	22	23
13	0	4	23	22	2	5	4	15	15	10	9	4	6	7
14	0	4	10	8	3	5	4	59	-62	11	9	4	14	-15
15	0	4	4	2	4	5	4	56	-57	12	9	4	13	-13
1	1	4	7	-8	5	5	4	12	14	0	10	4	36	-37
2	1	4	20	17	6	5	4	43	47	1	10	4	37	38
3	1	4	87	-84	7	5	4	21	-22	2	10	4	47	49
4	1	4	68	-65	8	5	4	49	-53	3	10	4	13	-13
5	1	4	11	11	9	5	4	8	10	4	10	4	27	-28
6	1	4	62	62	10	5	4	18	20	5	10	4	4	-2
7	1	4	25	-23	11	5	4	15	-16	6	10	4	19	20
8	1	4	63	-63	12	5	4	12	-14	7	10	4	4	-6
9	1	4	5	5	13	5	4	9	9	8	10	4	9	9
10	1	4	21	20	0	6	4	91	-96	10	10	4	8	-9
11	1	4	25	-23	1	6	4	6	3	11	10	4	11	-11
12	1	4	15	-15	2	6	4	93	97	12	10	4	7	8
13	1	4	14	14	3	6	4	39	-38	2	11	4	17	-13
14	1	4	4	2	4	6	4	18	-19	3	11	4	21	22
15	1	4	7	-8	5	6	4	37	38	4	11	4	25	25

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
5	11	4	6	-6	4	1	5	47	-45	10	5	5	7	-8
6	11	4	24	-25	5	1	5	7	-4	11	5	5	5	4
7	11	4	19	20	6	1	5	37	37	12	5	5	11	13
8	11	4	26	27	7	1	5	24	24	13	5	5	11	11
9	11	4	5	-4	8	1	5	14	13	14	5	5	4	-5
10	11	4	11	-12	9	1	5	5	5	1	6	5	18	-17
11	11	4	8	8	10	1	5	15	-15	2	6	5	59	-61
12	11	4	10	11	11	1	5	7	7	3	6	5	31	-32
0	12	4	43	43	12	1	5	15	15	4	6	5	68	71
1	12	4	5	-1	13	1	5	16	16	5	6	5	12	13
2	12	4	44	-46	14	1	5	4	-3	6	6	5	27	-29
3	12	4	21	22	15	1	5	6	-5	7	6	5	43	-45
4	12	4	8	9	1	2	5	23	-20	8	6	5	7	9
5	12	4	14	-14	2	2	5	12	-13	9	6	5	23	25
6	12	4	3	-1	3	2	5	82	-80	10	6	5	3	1
7	12	4	20	20	4	2	5	41	39	11	6	5	20	-21
8	12	4	5	-5	5	2	5	24	26	12	6	5	12	14
9	12	4	5	3	6	2	5	49	-47	13	6	5	7	7
11	12	4	6	-5	7	2	5	38	-35	14	6	5	8	-8
2	13	4	6	7	8	2	5	47	48	0	7	5	22	23
3	13	4	24	-23	9	2	5	22	22	1	7	5	53	57
4	13	4	21	-21	10	2	5	16	-16	2	7	5	51	-51
5	13	4	5	4	11	2	5	24	-24	3	7	5	31	-30
6	13	4	21	21	12	2	5	10	10	4	7	5	33	35
7	13	4	6	-7	13	2	5	14	14	5	7	5	15	15
8	13	4	21	-22	14	2	5	4	2	6	7	5	27	-28
10	13	4	7	7	0	3	5	107	120	7	7	5	15	-15
0	14	4	23	-22	1	3	5	51	55	8	7	5	10	-10
1	14	4	14	14	2	3	5	94	-105	9	7	5	3	-4
2	14	4	24	25	3	3	5	47	-47	10	7	5	14	14
3	14	4	10	-11	4	3	5	3	0	11	7	5	6	-7
4	14	4	12	-12	5	3	5	35	38	12	7	5	10	-11
5	14	4	8	7	6	3	5	17	17	13	7	5	13	-14
6	14	4	10	11	7	3	5	26	-30	1	8	5	7	7
7	14	4	5	-4	8	3	5	17	-19	2	8	5	13	14
8	14	4	5	2	9	3	5	11	-12	3	8	5	43	46
9	14	4	5	-5	10	3	5	8	-8	4	8	5	27	-29
1	15	4	9	10	13	3	5	17	-19	5	8	5	16	-17
2	15	4	15	-14	14	3	5	3	4	6	8	5	25	25
3	15	4	3	3	1	4	5	5	-5	7	8	5	26	27
4	15	4	21	21	2	4	5	3	2	8	8	5	27	-28
5	15	4	2	1	3	4	5	55	61	9	8	5	12	-13
6	15	4	11	-12	4	4	5	34	-36	10	8	5	12	13
7	15	4	12	12	5	4	5	16	-17	11	8	5	15	16
8	15	4	8	9	6	4	5	42	46	12	8	5	8	-10
2	0	5	89	84	7	4	5	39	41	13	8	5	9	-10
3	0	5	39	38	8	4	5	45	-49	0	9	5	66	-68
4	0	5	102	-69	9	4	5	13	-14	1	9	5	24	-25
5	0	5	15	-11	10	4	5	14	15	2	9	5	55	58
6	0	5	36	35	11	4	5	26	26	3	9	5	39	40
7	0	5	65	65	12	4	5	5	-6	4	9	5	3	-2
8	0	5	10	-11	13	4	5	11	-13	5	9	5	15	-16
9	0	5	24	-25	14	4	5	3	-2	6	9	5	8	-8
11	0	5	31	29	0	5	5	42	-43	7	9	5	21	22
12	0	5	17	-17	1	5	5	58	-62	8	9	5	12	13
13	0	5	9	-9	2	5	5	56	62	9	9	5	6	7
14	0	5	11	10	3	5	5	54	60	10	9	5	5	5
15	0	5	4	3	4	5	5	29	-30	11	9	5	4	-3
0	1	5	39	-41	6	5	5	26	27	12	9	5	2	-1
1	1	5	83	-82	7	5	5	20	21	3	10	5	28	-20
2	1	5	78	76	8	5	5	9	8	4	10	5	17	18
3	1	5	63	60	9	5	5	4	5	5	10	5	9	9

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
6	10	5	26	-28	10	0	6	13	-14	1	5	6	26	28
7	10	5	24	-25	11	0	6	24	-24	2	5	6	16	-19
8	10	5	28	30	12	0	6	8	-7	3	5	6	30	-32
9	10	5	10	9	13	0	6	10	9	4	5	6	6	-6
10	10	5	8	-9	14	0	6	10	9	5	5	6	34	25
11	10	5	17	-17	1	1	6	33	29	6	5	6	6	6
0	11	5	23	25	2	1	6	22	-21	7	5	6	27	-20
1	11	5	33	34	3	1	6	51	-48	8	5	6	36	-38
2	11	5	31	-33	4	1	6	9	-8	9	5	6	11	11
3	11	5	24	-24	5	1	6	41	41	10	5	6	16	16
4	11	5	13	12	6	1	6	9	9	11	5	6	15	-15
5	11	5	8	7	7	1	6	24	-25	12	5	6	22	-23
6	11	5	10	-11	8	1	6	44	-43	13	5	6	12	12
7	11	5	7	-8	9	1	6	15	15	14	5	6	5	4
8	11	5	3	-1	10	1	6	17	17	0	6	6	6	2
9	11	5	3	-4	11	1	6	20	-20	1	6	6	14	13
11	11	5	2	-4	12	1	6	28	-27	2	6	6	39	41
1	12	5	14	13	13	1	6	15	15	3	6	6	39	-39
2	12	5	26	27	14	1	6	5	5	4	6	6	9	-8
3	12	5	15	16	0	2	6	26	23	5	6	6	53	53
4	12	5	32	-33	1	2	6	84	82	6	6	6	36	37
5	12	5	8	-8	2	2	6	52	49	7	6	6	25	-26
6	12	5	15	15	3	2	6	35	-34	8	6	6	7	-7
7	12	5	20	21	4	2	6	20	-19	9	6	6	5	-4
8	12	5	5	-6	5	2	6	25	24	10	6	6	10	11
9	12	5	15	-15	6	2	6	55	53	11	6	6	16	16
11	12	5	9	10	7	2	6	4	2	12	6	6	5	6
0	13	5	11	-11	8	2	6	9	-9	13	6	6	9	-9
1	13	5	21	-23	9	2	6	4	3	1	7	6	12	-11
2	13	5	20	22	10	2	6	9	8	2	7	6	8	8
3	13	5	17	17	11	2	6	4	-3	3	7	6	41	42
4	13	5	16	-17	12	2	6	10	9	4	7	6	7	7
5	13	5	6	-5	13	2	6	5	-5	5	7	6	29	-31
6	13	5	13	14	14	2	6	9	-8	6	7	6	8	-7
7	13	5	8	8	1	3	6	23	26	7	7	6	8	9
8	13	5	4	5	2	3	6	10	8	8	7	6	28	29
10	13	5	6	-7	3	3	6	16	-16	9	7	6	14	-14
1	14	5	3	2	4	3	6	11	11	10	7	6	11	-11
2	14	5	7	-8	5	3	6	22	-24	11	7	6	14	15
3	14	5	15	-17	6	3	6	6	-6	12	7	6	21	21
4	14	5	13	14	7	3	6	48	50	13	7	6	14	-13
5	14	5	7	7	8	3	6	34	35	0	8	6	12	-13
6	14	5	9	-9	9	3	6	45	-48	1	8	6	45	-46
7	14	5	14	-15	10	3	6	14	-14	2	8	6	31	-31
8	14	5	12	11	11	3	6	17	18	3	8	6	28	29
9	14	5	7	4	12	3	6	26	28	4	8	6	11	13
0	15	5	24	24	14	3	6	5	-6	5	8	6	16	-17
1	15	5	11	10	0	4	6	13	-13	6	8	6	35	-36
2	15	5	21	-23	1	4	6	68	-71	8	8	6	8	7
3	15	5	15	-16	2	4	6	44	-45	10	8	6	7	-5
5	15	5	7	7	3	4	6	42	43	12	8	6	6	-7
7	15	5	9	-9	4	4	6	15	16	13	8	6	4	2
0	0	6	8	-7	5	4	6	5	-4	1	9	6	3	-2
1	0	6	12	-7	6	4	6	44	-47	2	9	6	3	-2
2	0	6	55	-52	7	4	6	4	3	3	9	6	13	11
3	0	6	68	67	8	4	6	6	7	4	9	6	10	-9
4	0	6	15	13	9	4	6	9	-9	5	9	6	12	12
5	0	6	63	-60	10	4	6	10	-9	6	9	6	4	2
6	0	6	53	-49	11	4	6	3	1	7	9	6	34	-35
7	0	6	39	36	12	4	6	7	-7	8	9	6	21	-21
8	0	6	10	7	13	4	6	4	4	9	9	6	25	26
9	0	6	6	5	14	4	6	7	7	10	9	6	10	10

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
11	9	6	14	-14	8	0	7	5	1	13	4	7	6	-6
12	9	6	18	-19	9	0	7	14	-14	0	5	7	27	-30
1	10	6	40	41	10	0	7	29	28	1	5	7	31	-33
2	10	6	25	25	11	0	7	18	18	2	5	7	10	8
3	10	6	23	-24	12	0	7	24	-23	3	5	7	20	21
4	10	6	7	-8	13	0	7	9	-8	4	5	7	44	-44
5	10	6	3	-1	14	0	7	23	23	5	5	7	13	-13
6	10	6	24	25	0	1	7	27	-27	6	5	7	33	34
7	10	6	4	-2	1	1	7	37	-33	7	5	7	14	15
8	10	6	3	-3	2	1	7	13	11	8	5	7	25	-26
9	10	6	8	7	3	1	7	33	31	9	5	7	3	3
10	10	6	6	6	4	1	7	61	-56	11	5	7	4	6
1	11	6	5	-5	5	1	7	15	-15	12	5	7	8	9
2	11	6	9	9	6	1	7	42	41	13	5	7	12	12
3	11	6	17	17	7	1	7	22	21	1	6	7	8	-8
4	11	6	3	3	8	1	7	29	-29	2	6	7	33	-34
5	11	6	20	-21	9	1	7	4	4	3	6	7	28	-29
6	11	6	4	-4	10	1	7	4	-1	4	6	7	24	25
7	11	6	14	15	11	1	7	4	3	5	6	7	4	5
8	11	6	21	21	12	1	7	10	10	6	6	7	14	-14
9	11	6	10	-10	13	1	7	14	13	7	6	7	23	-25
10	11	6	11	-10	14	1	7	11	-10	8	6	7	2	0
11	11	6	8	7	1	2	7	3	-3	9	6	7	9	9
0	12	6	2	1	2	2	7	9	6	10	6	7	22	-21
1	12	6	10	-10	3	2	7	31	-30	11	6	7	14	-15
2	12	6	21	-21	4	2	7	15	-14	12	6	7	20	19
3	12	6	15	15	5	2	7	4	1	13	6	7	7	6
4	12	6	4	3	6	2	7	30	-28	0	7	7	11	11
5	12	6	28	-27	7	2	7	34	-34	1	7	7	17	17
6	12	6	16	-16	8	2	7	31	31	2	7	7	11	-11
7	12	6	12	12	9	2	7	10	10	3	7	7	29	-30
8	12	6	6	5	10	2	7	41	-40	4	7	7	44	44
10	12	6	5	-6	11	2	7	22	-21	5	7	7	7	8
1	13	6	10	9	12	2	7	18	18	6	7	7	30	-30
3	13	6	17	-19	13	2	7	7	8	7	7	7	19	-19
4	13	6	4	-5	14	2	7	12	-12	8	7	7	20	21
5	13	6	12	13	0	3	7	81	83	9	7	7	3	-3
6	13	6	3	4	1	3	7	36	33	10	7	7	4	5
7	13	6	6	-5	2	3	7	40	-40	11	7	7	3	1
8	13	6	13	-13	3	3	7	36	-37	12	7	7	7	-7
9	13	6	4	6	4	3	7	20	19	1	8	7	5	5
0	14	6	5	3	5	3	7	2	3	2	8	7	4	-2
1	14	6	17	17	6	3	7	5	5	3	8	7	23	23
2	14	6	12	13	7	3	7	18	-19	4	8	7	8	7
3	14	6	17	-17	8	3	7	24	24	5	8	7	4	-3
4	14	6	4	-6	10	3	7	16	-16	6	8	7	16	16
5	14	6	6	6	11	3	7	4	-3	7	8	7	19	20
6	14	6	16	16	12	3	7	4	4	8	8	7	19	-19
7	14	6	3	-2	13	3	7	9	-10	9	8	7	6	-7
8	14	6	4	-3	14	3	7	10	10	10	8	7	27	29
3	15	6	3	-2	1	4	7	19	19	11	8	7	13	14
4	15	6	5	5	2	4	7	16	-15	12	8	7	13	-15
5	15	6	7	-5	3	4	7	28	28	0	9	7	50	-51
6	15	6	4	-1	4	4	7	10	9	1	9	7	22	-22
7	15	6	13	13	5	4	7	4	-4	2	9	7	21	22
1	0	7	21	22	6	4	7	27	27	3	9	7	16	16
2	0	7	43	44	7	4	7	26	27	4	9	7	14	-14
3	0	7	49	44	8	4	7	29	-32	5	9	7	9	-10
4	0	7	39	-37	9	4	7	16	-16	6	9	7	2	0
5	0	7	8	-8	10	4	7	35	37	7	9	7	9	9
6	0	7	15	14	11	4	7	17	18	8	9	7	12	-12
7	0	7	25	24	12	4	7	12	-13	10	9	7	10	10

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
11	9	7	4	3	9	0	8	4	-4	8	5	8	15	-17
1	10	7	11	-12	10	0	8	11	10	9	5	8	25	25
2	10	7	12	11	11	0	8	22	-21	11	5	8	13	-12
3	10	7	14	-14	12	0	8	11	-9	12	5	8	4	-5
4	10	7	6	-4	13	0	8	8	6	13	5	8	13	13
5	10	7	2	2	1	1	8	32	20	0	6	8	21	-21
6	10	7	18	-17	2	1	8	29	29	1	6	8	14	14
7	10	7	17	-17	3	1	8	17	-15	2	6	8	33	34
8	10	7	21	21	4	1	8	42	-40	3	6	8	34	-34
9	10	7	11	11	5	1	8	47	46	4	6	8	13	-13
10	10	7	22	-22	6	1	8	26	25	5	6	8	52	53
11	10	7	12	-11	7	1	8	16	-16	6	6	8	11	11
0	11	7	15	15	8	1	8	16	-16	7	6	8	19	-18
1	11	7	16	17	9	1	8	28	28	8	6	8	9	9
2	11	7	7	-7	11	1	8	17	-17	9	6	8	4	5
3	11	7	15	-16	12	1	8	6	-6	10	6	8	6	-6
4	11	7	21	21	13	1	8	17	17	11	6	8	19	18
5	11	7	2	2	0	2	8	48	-48	12	6	8	8	8
6	11	7	17	-16	1	2	8	59	56	1	7	8	29	-29
7	11	7	8	-9	2	2	8	47	46	2	7	8	20	-20
8	11	7	16	16	3	2	8	42	-42	3	7	8	11	11
9	11	7	3	0	4	2	8	10	-9	4	7	8	34	35
10	11	7	4	-2	5	2	8	27	26	5	7	8	30	-31
1	12	7	3	2	6	2	8	4	5	6	7	8	14	-15
2	12	7	16	16	7	2	8	3	-2	7	7	8	12	12
3	12	7	10	11	8	2	8	18	17	8	7	8	10	10
4	12	7	7	-10	9	2	8	13	13	9	7	8	17	-18
5	12	7	4	-3	10	2	8	3	-3	11	7	8	16	16
6	12	7	10	10	11	2	8	9	8	12	7	8	4	4
7	12	7	14	15	12	2	8	5	6	0	8	8	26	26
8	12	7	3	-2	13	2	8	3	1	1	8	8	39	-38
9	12	7	2	-4	1	3	8	7	-7	2	8	8	30	-30
0	13	7	6	-5	2	3	8	8	-8	3	8	8	26	27
1	13	7	9	-8	3	3	8	33	-33	4	8	8	8	9
2	13	7	6	6	4	3	8	29	30	5	8	8	21	-21
3	13	7	11	11	5	3	8	33	-31	6	8	8	5	-6
4	13	7	23	-22	6	3	8	23	-23	7	8	8	4	0
5	13	7	6	-7	7	3	8	40	41	8	8	8	11	-11
6	13	7	14	15	8	3	8	25	25	9	8	8	6	-7
7	13	7	8	9	9	3	8	43	-45	10	8	8	3	4
8	13	7	8	-9	10	3	8	6	-7	11	8	8	5	-5
1	14	7	4	-4	11	3	8	17	18	2	9	8	9	9
2	14	7	13	-12	12	3	8	3	3	3	9	8	16	16
3	14	7	3	0	13	3	8	6	-7	4	9	8	14	-15
4	14	7	4	3	0	4	8	40	41	5	9	8	21	20
5	14	7	4	-6	1	4	8	36	-57	6	9	8	17	16
6	14	7	7	-6	2	4	8	50	-49	7	9	8	22	-22
7	14	7	21	20	3	4	8	27	28	8	9	8	14	-15
0	15	7	9	8	4	4	8	5	5	9	9	8	31	31
1	15	7	9	-9	5	4	8	27	-27	10	9	8	4	4
2	15	7	9	-8	6	4	8	3	1	11	9	8	11	-12
3	15	7	7	7	7	4	8	13	-12	0	10	8	24	-24
4	15	7	6	5	8	4	8	14	-14	1	10	8	35	34
5	15	7	19	20	9	4	8	5	-5	2	10	8	29	30
6	0	8	20	-19	10	4	8	4	-4	3	10	8	14	-15
7	0	8	50	-48	1	5	8	20	20	4	10	8	15	14
8	0	8	41	37	2	5	8	22	22	5	10	8	3	-3
0	0	8	19	17	3	5	8	8	-13	6	10	8	8	6
1	0	8	77	-74	4	5	8	27	-28	7	10	8	10	10
2	0	8	13	-12	5	5	8	41	42	8	10	8	2	-1
3	0	8	21	21	6	5	8	24	25	9	11	8	16	-14
4	0	8	9	-9	7	5	8	14	-15	10	11	8	6	-7

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
3	11	8	7	5	11	1	9	7	-7	0	7	9	58	59
4	11	8	16	15	12	1	9	7	8	1	7	9	5	6
5	11	8	22	-22	13	1	9	4	2	2	7	9	24	-25
6	11	8	13	-13	2	2	9	22	-21	3	7	9	8	-9
7	11	8	12	12	3	2	9	6	-4	4	7	9	41	41
8	11	8	11	11	4	2	9	35	34	5	7	9	16	16
9	11	8	13	-13	5	2	9	11	12	6	7	9	7	-8
10	11	8	3	-2	6	2	9	46	-45	10	7	9	11	11
0	12	8	15	14	7	2	9	12	-12	11	7	9	6	5
1	12	8	9	-8	8	2	9	26	26	1	8	9	2	-3
2	12	8	15	-15	9	2	9	11	11	2	8	9	15	15
3	12	8	19	18	10	2	9	28	-29	3	8	9	5	6
4	12	8	6	6	11	2	9	5	-5	4	8	9	19	-21
5	12	8	24	-23	12	2	9	4	3	5	8	9	7	-7
6	12	8	6	-6	0	3	9	116	115	6	8	9	29	30
7	12	8	10	10	1	3	9	32	31	7	8	9	7	6
8	12	8	5	-5	2	3	9	47	-47	8	8	9	18	-18
9	12	8	2	-3	3	3	9	11	-10	9	8	9	6	-5
1	13	8	12	12	4	3	9	31	30	10	8	9	21	21
2	13	8	11	11	6	3	9	18	17	11	8	9	5	5
3	13	8	8	-8	7	3	9	8	8	0	9	9	65	-64
4	13	8	16	-16	8	3	9	4	1	1	9	9	17	-17
5	13	8	14	15	9	3	9	3	1	2	9	9	32	33
6	13	8	9	7	10	3	9	2	1	3	9	9	9	9
7	13	8	5	-4	11	3	9	4	-2	4	9	9	19	-20
8	13	8	4	-4	12	3	9	6	0	5	9	9	4	2
0	14	8	9	-7	2	4	9	23	23	6	9	9	11	-11
1	14	8	18	17	3	4	9	3	-3	7	9	9	4	-4
2	14	8	13	14	4	4	9	25	-25	8	9	9	3	-3
3	14	8	11	-11	5	4	9	8	-9	9	9	9	3	0
4	14	8	5	-5	6	4	9	47	47	10	9	9	4	-2
5	14	8	12	12	7	4	9	17	17	2	10	9	12	-13
6	14	8	4	3	8	4	9	22	-25	4	10	9	14	14
1	15	8	3	-2	9	4	9	9	-10	5	10	9	5	5
2	15	8	3	-5	10	4	9	24	24	6	10	9	31	-30
3	15	8	5	-5	11	4	9	6	5	7	10	9	10	-11
4	15	8	7	6	12	4	9	4	-3	8	10	9	16	16
5	15	8	7	-8	0	5	9	57	-61	9	10	9	7	7
1	0	9	17	-17	1	5	9	12	-12	0	11	9	37	36
2	0	9	66	64	2	5	9	33	35	1	11	9	10	10
3	0	9	23	23	3	5	9	13	13	2	11	9	16	-17
4	0	9	53	-51	4	5	9	43	-44	3	11	9	3	-4
5	0	9	18	-17	5	5	9	7	-8	4	11	9	24	23
6	0	9	45	45	6	5	9	5	4	5	11	9	3	4
7	0	9	6	7	7	5	9	4	3	6	11	9	6	-5
8	0	9	5	-6	8	5	9	9	-10	8	11	9	5	5
9	0	9	3	2	9	5	9	3	0	1	12	9	4	-3
10	0	9	20	19	10	5	9	13	-13	2	12	9	21	20
11	0	9	6	5	11	5	9	5	-4	3	12	9	9	9
12	0	9	10	-10	12	5	9	6	7	4	12	9	23	-23
13	0	9	5	-5	1	6	9	9	9	5	12	9	7	-8
0	1	9	80	-77	2	6	9	44	-45	6	12	9	17	16
1	1	9	11	-10	3	6	9	18	-19	8	12	9	7	-4
2	1	9	40	39	4	6	9	42	43	0	13	9	25	-25
3	1	9	15	15	5	6	9	14	15	1	13	9	3	-2
4	1	9	55	-53	6	6	9	31	-34	2	13	9	14	13
5	1	9	16	-16	7	6	9	3	-4	3	13	9	5	6
6	1	9	5	6	8	6	9	4	5	4	13	9	20	-20
7	1	9	5	4	9	6	9	2	0	5	13	9	6	-7
8	1	9	7	-7	10	6	9	16	-16	6	13	9	4	4
9	1	9	3	3	11	6	9	3	-3	7	13	9	4	3
10	1	9	16	-15	12	6	9	7	7	1	14	9	3	4

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	14	9	6	-8	8	4	10	10	11	4	11	10	6	-6
4	14	9	7	7	9	4	10	9	-7	5	11	10	21	-20
5	14	9	4	3	10	4	10	9	-8	6	11	10	2	-2
0	15	9	26	25	11	4	10	6	-6	7	11	10	8	9
1	15	9	7	7	1	5	10	21	22	8	11	10	2	0
2	15	9	14	-14	2	5	10	3	-4	0	12	10	8	-8
0	0	10	13	-12	3	5	10	15	-15	1	12	10	12	-14
1	0	10	30	-31	4	5	10	4	4	2	12	10	6	6
2	0	10	26	25	5	5	10	35	25	3	12	10	14	15
3	0	10	38	38	7	5	10	16	-16	4	12	10	6	6
4	0	10	20	18	8	5	10	3	3	5	12	10	18	-17
5	0	10	43	-41	9	5	10	19	19	6	12	10	4	-6
6	0	10	20	-20	10	5	10	10	9	7	12	10	5	5
7	0	10	12	12	11	5	10	11	-10	1	13	10	9	9
8	0	10	14	14	0	6	10	14	13	3	13	10	6	-6
10	0	10	3	0	1	6	10	23	25	5	13	10	13	13
11	0	10	15	-15	2	6	10	16	-16	1	14	10	17	16
12	0	10	5	-5	3	6	10	27	-28	2	14	10	3	-4
1	1	10	24	25	4	6	10	14	-14	3	14	10	12	-11
2	1	10	4	4	5	6	10	33	24	1	0	11	18	-18
3	1	10	17	-17	6	6	10	13	14	2	0	11	9	8
4	1	10	6	6	7	6	10	9	-9	4	0	11	16	-15
5	1	10	40	40	8	6	10	13	-13	5	0	11	12	-12
6	1	10	4	-4	9	6	10	3	1	6	0	11	12	12
7	1	10	18	-17	10	6	10	4	-1	7	0	11	12	-11
8	1	10	7	7	11	6	10	11	12	8	0	11	16	-14
9	1	10	25	23	1	7	10	16	-17	9	0	11	3	2
10	1	10	10	10	2	7	10	7	-8	10	0	11	24	22
11	1	10	14	-13	3	7	10	12	13	0	1	11	24	-23
12	1	10	5	-5	4	7	10	7	-6	1	1	11	12	12
0	2	10	4	-4	5	7	10	27	-28	2	1	11	16	15
1	2	10	53	52	7	7	10	11	12	3	1	11	3	-1
2	2	10	5	-6	8	7	10	8	-7	4	1	11	33	-33
3	2	10	32	-32	9	7	10	19	-19	5	1	11	16	-16
4	2	10	4	-4	10	7	10	5	-6	6	1	11	22	22
5	2	10	23	22	1	8	10	35	-36	7	1	11	4	1
6	2	10	4	-3	2	8	10	7	6	8	1	11	17	-17
7	2	10	3	0	3	8	10	22	23	9	1	11	3	-3
8	2	10	15	-14	4	8	10	6	6	11	1	11	9	-8
9	2	10	6	6	5	8	10	15	-14	1	2	11	5	4
10	2	10	6	5	8	8	10	8	8	3	2	11	23	21
11	2	10	8	6	9	8	10	3	-4	4	2	11	4	-1
12	2	10	3	-1	1	9	10	7	7	5	2	11	5	4
1	3	10	7	-9	2	9	10	13	-13	6	2	11	20	-19
2	3	10	17	17	3	9	10	6	3	8	2	11	22	22
3	3	10	6	-6	4	9	10	12	13	9	2	11	9	9
4	3	10	27	-27	5	9	10	20	20	10	2	11	24	-23
5	3	10	33	-33	7	9	10	19	-19	11	2	11	3	0
6	3	10	5	-3	8	9	10	5	-4	0	3	11	31	32
7	3	10	27	28	9	9	10	20	21	1	3	11	11	11
8	3	10	7	7	0	10	10	12	-11	2	3	11	22	-23
9	3	10	32	-33	1	10	10	26	28	3	3	11	4	4
10	3	10	15	-15	2	10	10	5	-5	4	3	11	22	23
11	3	10	10	12	3	10	10	16	-17	5	3	11	3	-4
12	3	10	4	3	5	10	10	11	12	6	3	11	11	-10
0	4	10	14	14	6	10	10	4	-2	7	3	11	11	11
1	4	10	45	-47	7	10	10	3	-2	8	3	11	17	17
2	4	10	10	9	8	10	10	6	-5	9	3	11	7	7
3	4	10	29	30	9	10	10	5	5	10	3	11	2	-4
5	4	10	19	-19	1	11	10	11	-10	11	3	11	3	0
6	4	10	2	2	2	11	10	3	3	1	4	11	3	-2
7	4	10	4	2	3	11	10	10	10	3	4	11	22	-23

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
4	4	11	6	-5	3	12	11	3	0	0	6	12	7	-6
5	4	11	6	-4	4	12	11	3	-4	1	6	12	18	19
6	4	11	16	16	5	12	11	7	-5	2	6	12	8	-8
8	4	11	19	-20	0	13	11	9	-10	3	6	12	21	-21
9	4	11	10	-9	1	13	11	4	4	4	6	12	10	-10
10	4	11	21	22	2	13	11	9	8	5	6	12	16	17
0	5	11	20	-21	0	0	12	4	4	7	6	12	11	-11
1	5	11	6	7	1	0	12	23	-24	8	6	12	2	1
2	5	11	10	11	2	0	12	8	8	2	7	12	13	-14
3	5	11	3	-2	3	0	12	27	26	3	7	12	9	9
4	5	11	28	-29	4	0	12	13	13	4	7	12	11	11
5	5	11	11	-10	5	0	12	20	-20	5	7	12	12	-12
6	5	11	20	22	6	0	12	7	6	6	7	12	4	-3
8	5	11	15	-14	7	0	12	13	14	7	7	12	13	13
9	5	11	5	-5	9	0	12	3	-2	8	7	12	9	-9
10	5	11	2	0	10	0	12	10	12	0	8	12	17	17
1	6	11	14	14	1	1	12	4	5	1	8	12	22	-22
2	6	11	10	-9	2	1	12	20	20	3	8	12	16	16
4	6	11	10	10	3	1	12	14	-14	4	8	12	3	3
5	6	11	8	9	4	1	12	12	-12	5	8	12	10	-10
6	6	11	12	-12	5	1	12	17	16	6	8	12	12	12
7	6	11	7	8	6	1	12	8	8	7	8	12	5	6
8	6	11	12	11	7	1	12	18	-17	8	8	12	5	-4
10	6	11	18	-17	8	1	12	12	11	1	9	12	3	0
0	7	11	15	15	9	1	12	19	18	2	9	12	2	0
1	7	11	9	-10	10	1	12	2	-2	3	9	12	3	-5
2	7	11	15	-15	0	2	12	31	-31	4	9	12	4	4
4	7	11	22	24	1	2	12	30	30	5	9	12	10	10
5	7	11	13	13	2	2	12	4	-2	6	9	12	7	7
6	7	11	14	-14	3	2	12	24	-23	7	9	12	14	-14
7	7	11	2	-1	4	2	12	3	-2	0	10	12	15	-15
8	7	11	13	13	5	2	12	15	15	1	10	12	15	15
1	8	11	3	-4	6	2	12	19	-19	3	10	12	14	-14
3	8	11	11	-11	7	2	12	11	-10	5	10	12	10	9
4	8	11	4	0	8	2	12	5	6	6	10	12	13	-12
5	8	11	4	-3	9	2	12	3	3	2	11	12	6	-5
6	8	11	12	13	1	3	12	2	0	3	11	12	9	9
7	8	11	2	-3	2	3	12	4	3	4	11	12	7	5
8	8	11	17	-16	3	3	12	7	8	0	12	12	4	4
9	8	11	7	-5	5	3	12	15	-15	1	12	12	10	-10
0	9	11	25	-25	6	3	12	9	-10	2	12	12	4	5
1	9	11	7	-7	7	3	12	19	19	1	0	13	13	-12
2	9	11	12	12	9	3	12	18	-20	2	0	13	15	14
3	9	11	4	-3	0	4	12	25	27	3	0	13	7	6
4	9	11	14	-14	1	4	12	25	-26	4	0	13	24	-23
5	9	11	4	2	2	4	12	3	-1	5	0	13	7	-8
6	9	11	9	8	3	4	12	21	22	6	0	13	21	21
7	9	11	7	-7	5	4	12	15	-15	7	0	13	13	-13
8	9	11	10	-9	6	4	12	19	20	8	0	13	19	-19
2	10	11	2	1	7	4	12	12	11	9	0	13	8	6
3	10	11	13	14	8	4	12	4	-2	0	1	13	29	-29
4	10	11	5	5	9	4	12	2	-3	1	1	13	9	8
5	10	11	4	2	10	4	12	2	3	2	1	13	36	36
6	10	11	10	-10	1	5	12	6	6	3	1	13	5	-5
7	10	11	3	-2	2	5	12	15	15	4	1	13	15	-16
0	11	11	9	9	3	5	12	13	-13	5	1	13	5	-3
2	11	11	8	-8	4	5	12	7	-7	6	1	13	8	9
4	11	11	17	16	5	5	12	15	14	7	1	13	5	-5
5	11	11	2	3	6	5	12	8	9	8	1	13	5	4
6	11	11	12	-12	7	5	12	14	-15	1	2	13	4	5
1	12	11	6	-6	8	5	12	8	8	2	2	13	11	-10
2	12	11	6	6	9	5	12	14	14	3	2	13	13	12

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
4	2	13	25	25	5	0	14	6	-6	3	2	15	8	7
5	2	13	4	2	6	0	14	6	-5	4	2	15	4	4
6	2	13	19	-20	7	0	14	6	5	5	2	15	9	-8
7	2	13	4	4	1	1	14	3	-2	0	3	15	3	-2
8	2	13	20	20	2	1	14	5	-4	1	3	15	4	-5
9	2	13	4	0	3	1	14	18	-17	2	3	15	12	-12
0	3	13	30	20	4	1	14	9	10	3	3	15	10	9
1	3	13	6	7	5	1	14	9	9	4	3	15	7	8
2	3	13	31	-23	6	1	14	10	-10	5	3	15	10	-9
3	3	13	5	6	7	1	14	16	-16	1	4	15	3	3
4	3	13	14	15	0	2	14	11	11	3	4	15	7	-8
5	3	13	10	-12	1	2	14	21	22	4	4	15	5	-5
6	3	13	8	-9	2	2	14	13	-14	0	5	15	4	-2
7	3	13	11	12	3	2	14	19	-19	1	5	15	12	12
8	3	13	6	-4	4	2	14	7	6	2	5	15	11	12
2	4	13	13	13	5	2	14	6	5	3	5	15	7	-6
3	4	13	11	-12	6	2	14	6	-5	1	6	15	2	1
4	4	13	22	-23	7	2	14	7	-7	2	6	15	4	3
5	4	13	4	-3	2	3	14	15	15					
6	4	13	19	20	3	3	14	18	18					
7	4	13	4	-3	4	3	14	18	-18					
8	4	13	16	-17	5	3	14	10	-10					
0	5	13	21	-22	6	3	14	7	7					
1	5	13	7	6	7	3	14	14	15					
2	5	13	29	31	0	4	14	7	-8					
3	5	13	6	-6	1	4	14	19	-19					
4	5	13	15	-15	2	4	14	14	14					
6	5	13	8	9	3	4	14	16	17					
7	5	13	2	-4	4	4	14	7	-6					
8	5	13	5	3	5	4	14	6	-8					
1	6	13	10	10	6	4	14	5	4					
2	6	13	11	-11	7	4	14	7	7					
3	6	13	4	-4	1	5	14	3	-1					
4	6	13	19	21	2	5	14	3	-5					
5	6	13	7	6	3	5	14	16	-17					
6	6	13	15	-16	4	5	14	7	8					
7	6	13	10	10	5	5	14	8	9					
0	7	13	25	26	6	5	14	9	-8					
1	7	13	9	-7	0	6	14	19	20					
2	7	13	25	-26	1	6	14	19	19					
3	7	13	3	2	2	6	14	16	-16					
4	7	13	11	11	3	6	14	16	-15					
5	7	13	3	2	5	6	14	5	5					
6	7	13	6	-6	2	7	14	3	2					
1	8	13	4	-4	3	7	14	9	11					
2	8	13	6	6	4	7	14	8	-8					
3	8	13	7	-7	5	7	14	7	-7					
4	8	13	15	-16	0	8	14	7	-8					
6	8	13	14	15	1	8	14	17	-17					
0	9	13	18	-19	2	8	14	9	10					
1	9	13	5	-4	3	8	14	14	13					
2	9	13	21	22	2	0	15	6	-5					
3	9	13	5	-5	3	0	15	2	0					
4	9	13	10	-9	4	0	15	3	-2					
5	9	13	5	7	5	0	15	6	6					
2	10	13	8	-9	0	1	15	3	-3					
3	10	13	6	7	1	1	15	14	13					
0	0	14	23	-23	2	1	15	14	14					
1	0	14	25	-25	3	1	15	8	-7					
2	0	14	21	21	4	1	15	7	-6					
3	0	14	19	18	5	1	15	4	3					
4	0	14	2	1	1	2	15	6	-5					

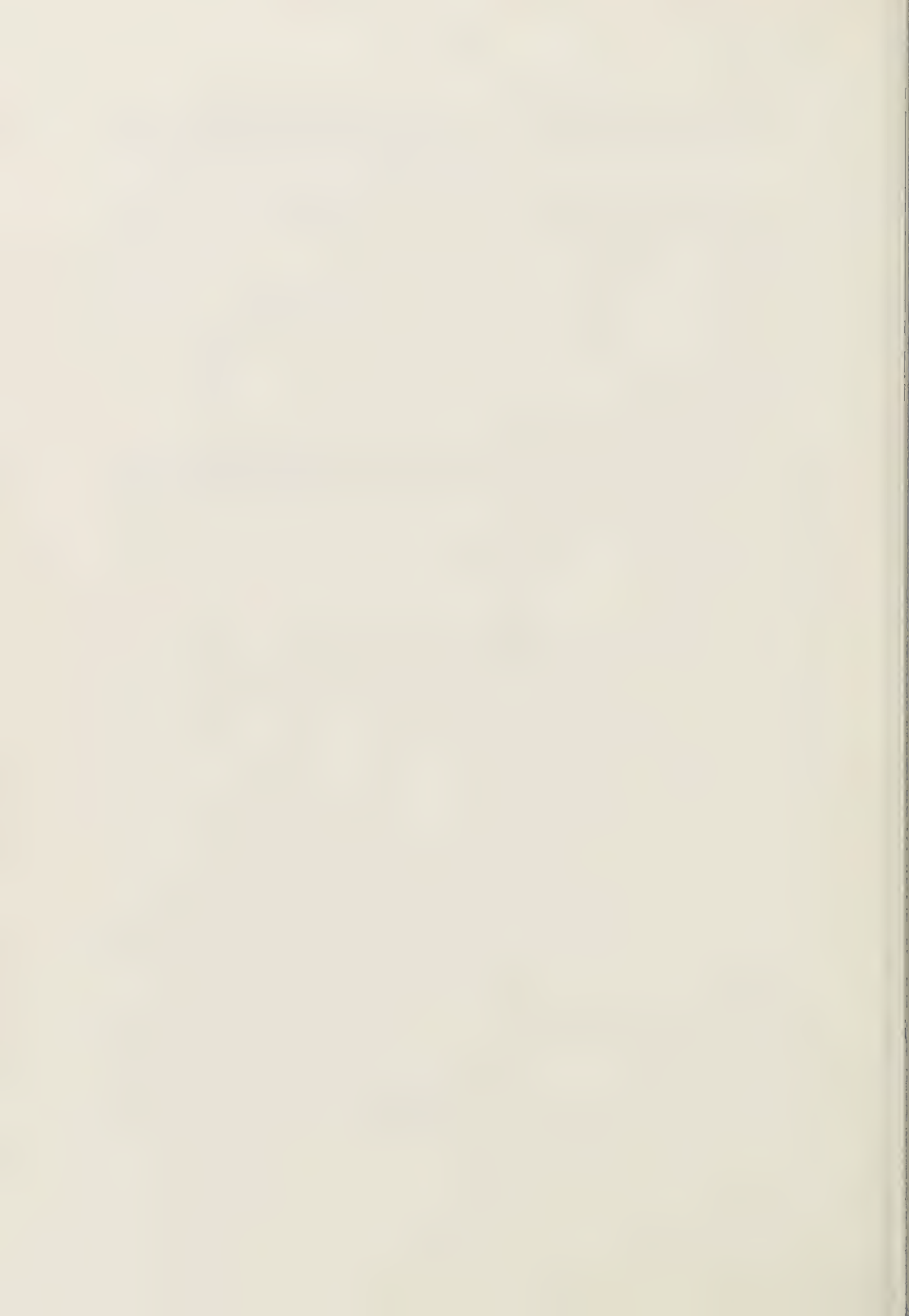


Literaturverzeichnis

1. I. Pouget, Ann.Chim.Phys. (7), 18 (1899), 518/536.
2. R. Fiala und N. Konopik, Monatsh., 81 (1950), 504/19.
3. W. Müller, Pogg. Ann., 127 (1866), 413/14.
4. A. Ditte, Ann.Chim.Phys. (8), 12 (1907), 255/59.
5. V. Stanek, Z.anorg.Chem., 17 (1898), 118/21.
6. B. Holmberg, Z.anorg.Chem., 56 (1908), 387.
7. B. Unger, Arch.Pharm., 197 (1871), 198.
8. S.I. Berul, W.B. Lasarew und A.W. Salow, J.Neorg.Chimii, 16 (1971), 3363/66, 3364.
siehe auch:
S.I. Berul, W.B. Lasarew und A.W. Salow, J.Neorg.Chimii, 16 (1971), 2012/14;
A.W. Salow, S.I. Berul, W.B. Lasarew und A.S. Kanischschewa, J.Neorg.Chimii, 17 (1972), 3348/52.
9. International Tables for X-Ray Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham, England;
Vol. I (1969);
Vol. II (1967);
Vol. III (1968).
10. G. Huttner, TU München, kristallographisches Programmsystem für die Telefunkenrechenanlage TR 440.
11. a) R.J. Gillespie und R.S. Nyholm, Quart.Rev.Chem.Soc., 11 (1957), 339.;
b) R.J. Gillespie, J.Chem.Soc. (1963), 4672.
12. F.A. Cotton und G. Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie, 1967, S. 381.
13. W.H.E. Schwarz, Angew.Chemie (1974), 505/15, 513.
14. L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, 3. Auflage, 1968, S. 237.
15. S. Ščavničar, Z. Kristallogr., 114 (1960), 85/97.
16. P. Bayliss und W. Nowacki, Z.Kristallogr., 135 (1972), 308.
17. G.M. Sheldrick, Kristallographisches Programmsystem, adaptiert für die Telefunkenrechenanlage TR 440 von E. Oeser, Darmstadt.
18. J.W. Boon und C.H. McGillavry, Rec.Trav.Chim., 61 (1942), 910.
19. E.R. Franke und H. Schäfer, Z.Naturforschg., 27b (1972), 1308.
20. M.J. Buerger und S.B. Hendricks, Z.Kristallogr., 98 (1938), 1.
21. B. Kamenar und D. Grdenic, Acta Cryst., B26 (1970), 181.
22. G.J. Palenik, Inorg.Chem., 6 (1967), 503.
23. R. Haser, C.E. de Broin und M. Pierrot, Acta Cryst., 28 (1972), 2530.

24. C.J. Pedersen und H.K. Frensdorff, *Angew.Chemie* (1972), 16/25, 17.
25. D. Bright und Mary R. Truter, *J.Chem.Soc. (B)*, (1970), 1544/50.
26. H.Y. -P.Hong, *Acta Cryst.*, B30 (1974), 945/52.
27. W. Nowacki, *Schweiz. Miner.petrogr.Mitt.*, 49 (1969), 109/56.
28. B. Ribar und W. Nowacki, *Acta Cryst.*, B26 (1970), 201.
29. M.J. Buerger und T. Halm, *Amer.Min.*, 40 (1950), 226.
30. N. Niizeki und M.J. Buerger, *Z.Kristallogr.*, 109 (1957), 129.
31. N. Niizeki und M.J. Buerger, *Z.Kristallogr.*, 109 (1957), 161.
32. E. Hellner, *Z.Kristallogr.*, 109 (1957), 284.
33. S.H. Mastin und R.R. Ryan, *Inorg.Chem.*, 10 (1971), 1757/60.
34. A.J. Edwards und D.R. Slim, *J.C.S.Chem.Comm.*, (1974), 178/79.
35. A. Byström und K.H. Wilhelmi, *Ark.Kemi*, 3 (1951), 461.
36. A. Byström, S. Bäcklund und K.A. Wilhelmi, *Ark.Kemi*, 4 (1952), 175.
37. K.E. Almin und A. Westgren, *Ark.Kemi, Min.Geol.*, 15B (1942), 1/7.
38. Berzelius, *Ann.Chim.Phys.* (2), 32 (1826), 183.
39. A.D. Donk, *Chem.Weekbl.*, 5 (1908), 530/51.
40. E. Glatzel, *Z.anorg.allgem.Chem.*, 44 (1905), 65/78.
41. H. Wunschendorff, *Bull.Soc.Chim.France* (5), 45 (1929), 897/902.
42. F. Ephraim und R. Stein, *Ber.*, 44 (1911), 3407/8.
43. H. Schäfer, G. Schäfer und A. Weiß, *Z.Naturforschg.*, 20b (1965), 811.
44. R. F. Weinland und P. Lehmann, *Z.anorg.Chem.*, 26 (1901), 338.
45. G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, F. Enke Verlag, 2. Auflage, Band 1, S. 538.
46. A. Grund und A. Preisinger, *Acta Cryst.*, 3 (1950), 363.
47. Chia-Shu Shen et al., referiert in *Chem.Abstr.*, 56 (1962), 13762.
48. R. Klement, *Z.anorg.allgem.Chem.*, 253 (1947), 237/48.
49. F. Feher und G. Morgenstern, *Naturw.*, 25 (1937), 618.
50. H. Schäfer, P. Moritz und A. Weiß, *Z.Naturforschg.*, 20b (1965), 603.
51. Gmelin, Band 18 (8. Auflage, 1928), Teil B, 547.
52. H. Schäfer, G. Schäfer und A. Weiß, *Z.Naturforschg.*, 18b (1963), 665.
53. C. Crevecœur, *Acta Cryst.*, 17 (1964), 757.
54. F.A. Cotton und G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, Verlag Chemie 1967, S. 41.
55. R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Interscience, 2nd ed., 1963.

56. J. Vasshang, in: L. Vegard, Skrifter utgitt av Det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo, I. Mat. Naturw. Klasse, 2 (1947), 67; referiert in Structure Reports for 1947-1948, S. 380.
57. L.H. Ahrens, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 2 (1952), 155/69.
58. Johanna M. van den Berg und R. de Vries, Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap., Proc. Ser. B67 (2) (1964), 178.
59. H. Krebs, Grundzüge der anorganischen Kristallchemie, F. Enke Verlag, (1968), S. 166.
60. L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, 3. Auflage (1968), S. 418.
61. R.J. Gillespie, *Angew. Chemie*, 79 (1967), 894.
62. G. Gattow, *Naturw.*, 50 (1963), 152;
G. Gattow, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 333 (1964), 134.
63. D. Philipp, Datensammlung mit dem automatischen Einkristalldiffraktometer durch das Programmsystem DST, Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität München, 1969.
64. a) M.J. Buerger, *Crystal-structure analysis*, John Wiley and Sons, Second printing (1967), S. 205;
b) *l.c.*, S. 169;
c) *l.c.*, S. 190.
65. G.A. Sim, *Acta Cryst.*, 10 (1957), 177.
66. M.J. Buerger, *Vector Space*, John Wiley and Sons, second printing (1967), S. 198 ff.



Lebenslauf

Am 30. September 1945 wurde ich, Hans Anton Graf, Sohn des Ministerialdirigenten Prof. Dr. Franz Xaver Graf und seiner Ehefrau Helene, geb. Märkl, in Essenbach bei Landshut geboren. Nach vierjährigem Volksschulbesuch in München trat ich im September 1955 in das Neue Realgymnasium in München über. Dort legte ich im Juni 1964 die Reifeprüfung ab.

Im Wintersemester 1964/65 nahm ich an der Ludwig-Maximilians-Universität in München das Studium der Chemie auf. Im Oktober 1967 bestand ich die Diplomvorprüfung und im Juli 1970 die Diplomhauptprüfung. Aus meiner Diplomarbeit, die ich im Oktober 1970 unter Anleitung von Prof. Dr. Herbert Schäfer begann und im September 1971 abschloß, entwickelte sich die vorliegende Dissertation.

Seit Oktober 1973 bin ich am Institut für anorganische Chemie der Universität München als Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten tätig.



